

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-303979

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-107547

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.2001

(72)Inventor : KODAMA KUNIIKO
AOSO TOSHIKI
SATO KENICHIRO
FUJIMORI TORU

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type photoresist composition having high sensitivity, high resolving power, good adhesion to a substrate and improved edge roughness of a pattern.

SOLUTION: The positive type photoresist composition contains: a compound which contains at least (A1) a sulfonium salt and (A2) an oxime sulfonate compound and generates an acid when irradiated with active light or radiation; and a resin which contains repeating units each having a specified lactone structure and is decomposed by the action of the acid to have its alkali solubility increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-303979

(P2002-303979A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2001-107547(P2001-107547)

(22) 出願日 平成13年4月5日 (2001. 4. 5)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 育合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度、高解像力を有し、基板との密着性が良好で、かつパターンのエッジラフネスが改良された化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも (A 1) スルホニウム塩と

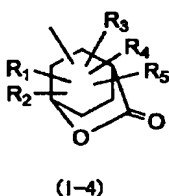
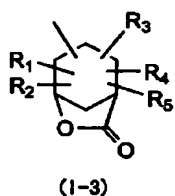
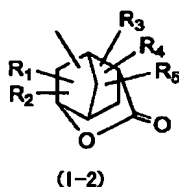
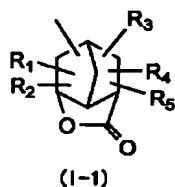
(A 2) オキシムスルホネート化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、特定のラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも (A1) スルホニウム塩と (A2) オキシムスルホネート化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(B) 下記一般式 (I-1) ~ (I-4) の少なくともいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】

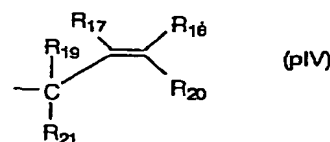
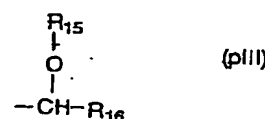
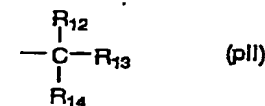
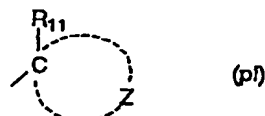


一般式 (I-1) ~ (I-4) 中; $R_1 \sim R_5$ は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_1 \sim R_5$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

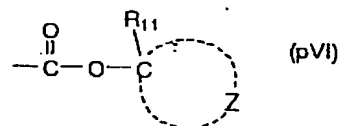
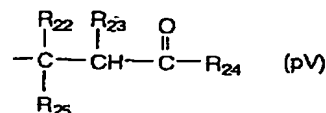
【請求項2】 (B) の樹脂が、更に下記一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化2】

10



20



30

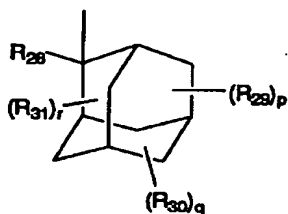
40

50

一般式 (pI) ~ (pVI) 中; R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基または *sec*-ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項3】 前記一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式 (I) で表される基であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】

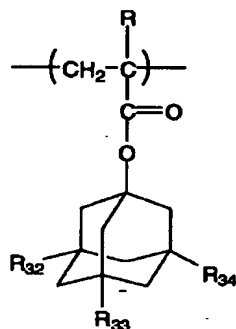


(II)

一般式 (I I) 中、 R_{28} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{29} \sim R_{31}$ は、同じでも異なっているてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 p 、 q 、 r は、各々独立に、0 又は 1 ～ 3 の整数を表す。

【請求項4】 前記 (B) の樹脂が、下記一般式 (a) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化4】



(a)

一般式 (a) 中、 R は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子又は水酸基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【請求項5】 更に (C) 酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に250nm以下の波長の光を使用して高精細

化したパターンを形成するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (XeCl、KrF、ArF等) を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物 (以後、光酸発生剤という) とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基 (酸分解性基ともいう) を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0003】 上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。そのほか、 α -ブトキシカルボニルオキシ基や p -テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が提案されている。これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適していても、ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的になお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の問題があり、なお改善を要する点が多い。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0004】 一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性を付与する方法も検討されている。また、特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10

－161313号各公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。更に、これらの脂環式基を有する樹脂に、アルカリ現像液に対する親和性や基板に対する密着性を向上させる目的で親水的な5員環又は6員環のラクトン基を導入した樹脂が、特開平9-90637号公報、特開平10-207069号、特開平10-274852号、特開平10-239846号に記載されている。以上のような技術でも、フォトレジスト組成物においては（特に遠紫外線露光用フォトレジスト）、酸分解性基を含有する樹脂に起因する改良点が未だ存在し、更なる感度、解像力の向上、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することに起因する基板との密着性の改良等の未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。更に、近年、半導体チップの微細化の要求に伴い、その微細な半導体の設計パターンは、0.13～0.35μmの微細領域に達している。しかしながら、これらの組成物では、ラインパターンのエッジラフネス等の要因によって、パターンの解像力が妨げられる問題があった。ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹して見えることをいう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、感度、解像力、基板との密着性が最近の要求性能に答えるものではなく、更にパターンのエッジにラフネスが見られ、安定なパターンが得られないため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、高感度、高解像力を有し、基板との密着性が良好で、かつパターンのエッジラフネスが改良された化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0006】

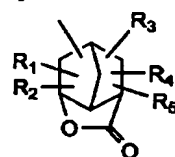
【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造のラクトン構造を有する酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0007】(1) (A) 少なくとも(A1)スルホニウム塩と(A2)オキシムスルホネート化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式(1-1)～(1-4)の少なくともいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレ

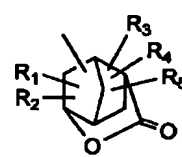
ジスト組成物。

【0008】

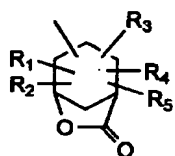
【化5】



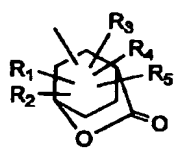
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

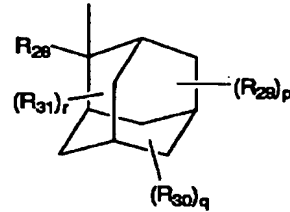
【0009】一般式(1-1)～(1-4)中；R₁～R₅は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁～R₅の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0010】(2) (B)の樹脂が、更に下記一般式(p1)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化6】

【0014】
【化7】



(II)

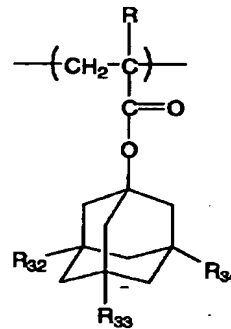
10

【0015】一般式(I I)中、 R_{10} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{10} \sim R_{31}$ は、同じでも異なってもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。
 p, q, r は、各々独立に、0又は1～3の整数を表す。

20

【0016】(4) 前記(B)の樹脂が、下記一般式(a)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする前記(1)から(3)のいずれかに記載のポジ型フォトリソグロウ組成物。

【0017】
【化8】



(a)

30

【0012】一般式(p I)～(p V I)中： R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基または sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0013】(3) 前記一般式(p I)～(p V I)で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式(I I)で表される基であることを特徴とする前記(2)に記載のポジ型フォトリソグロウ組成物。

【0018】一般式(a)中、 R は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又は水酸基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

40

【0019】(5) 更に(C)酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型フォトリソグロウ組成物。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

<(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤又は(A)成分ともいう)>本発明

50

で用いられる(A)成分は、(A1)スルホニウム塩と(A2)オキシムスルホネート化合物を各々少なくとも1種含有する混合物で構成される。

【0021】(1)(A1)スルホニウム塩

(A1)の化合物としては、例えば、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、トリアリールスルホニウム塩、芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物等を挙げることができる。

【0022】活性光線又は放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルホニウム塩(以下、酸発生剤(1)ともいう)とは、トリアリールスルホニウムをカチオンとする塩である。トリアリールスルホニウムカチオンのアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。トリアリールスルホニウムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なってもよい。各アリール基は、アルキル基(例えば炭素数1~15)、アルコキシ基(例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1~4のアルキル基、炭素数4以上のアルコキシ基であり、最も好ましくはメチル基、t-ブチル基、炭素数1~4のアルコキシ基である。置換基は3つのアリール基のうちのいずれか1つに置換していてもよい

し、3つ全てに置換していてもよい。また置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

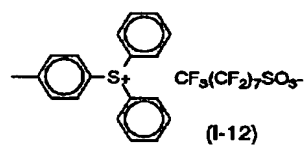
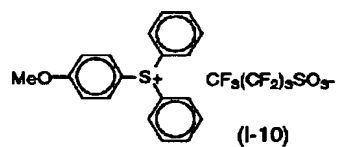
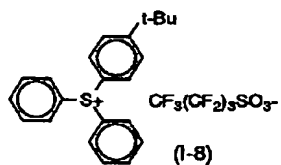
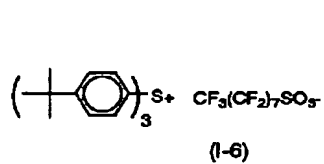
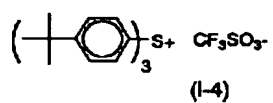
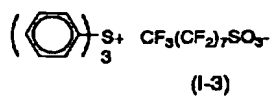
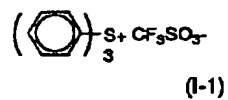
【0023】トリアリールスルホニウム塩のアニオンとしてはスルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。トリアリールスルホニウム構造は、-S-等の連結基により他のトリアリールスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホニウム構造を有してもよい。電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

【0024】以下に、本発明で利用できるトリアリールスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

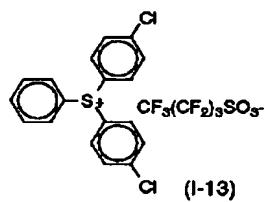
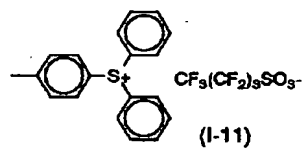
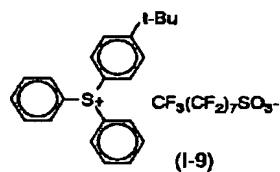
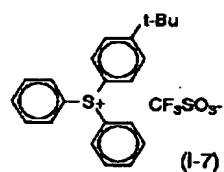
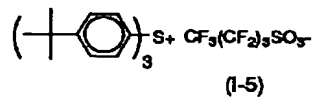
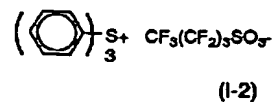
【0025】

【化9】

11

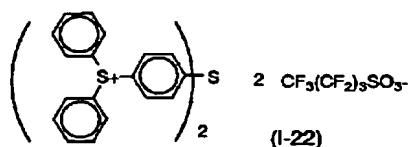
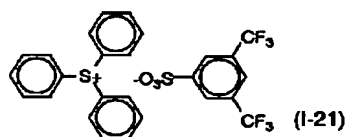
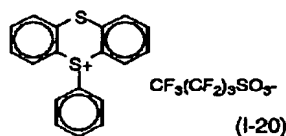
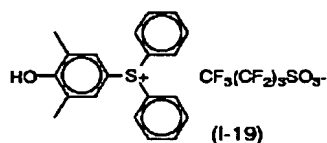
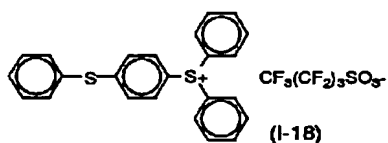
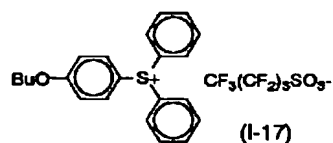
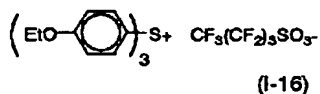
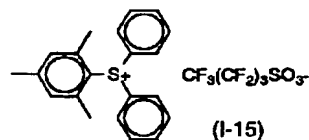
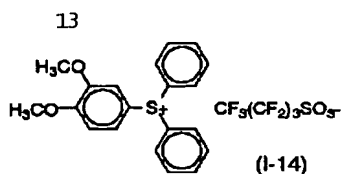


12



【0026】

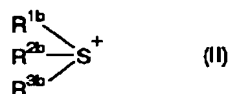
【化10】



【0027】芳香環を有さないスルホニウム塩（以下、酸発生剤（II）ともいう）とは、次式（II）で表されるスルホニウムをカチオンとする塩である。

【0028】

【化11】



【0029】式中、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

【0030】 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル

基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10の環状アルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。光反応性の観点から、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうちいずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が好ましい。

【0031】芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1

30

40

50

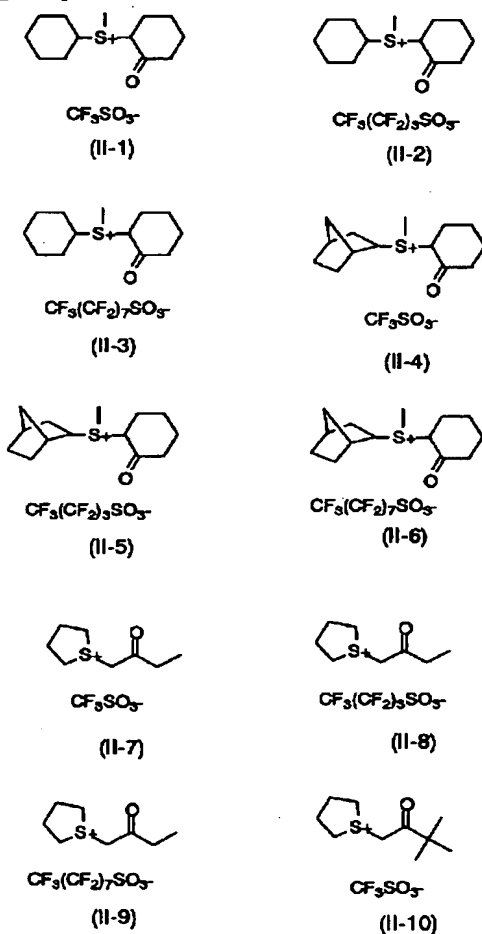
15

位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。尚、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。一般式(II)で表される化合物の $R^{1a} \sim R^{3a}$ の少なくともひとつが、一般式(II)で表される他の化合物の $R^{1a} \sim R^{3a}$ の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

【0032】以下に、本発明で利用できる芳香環を有さないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【化12】



【0034】

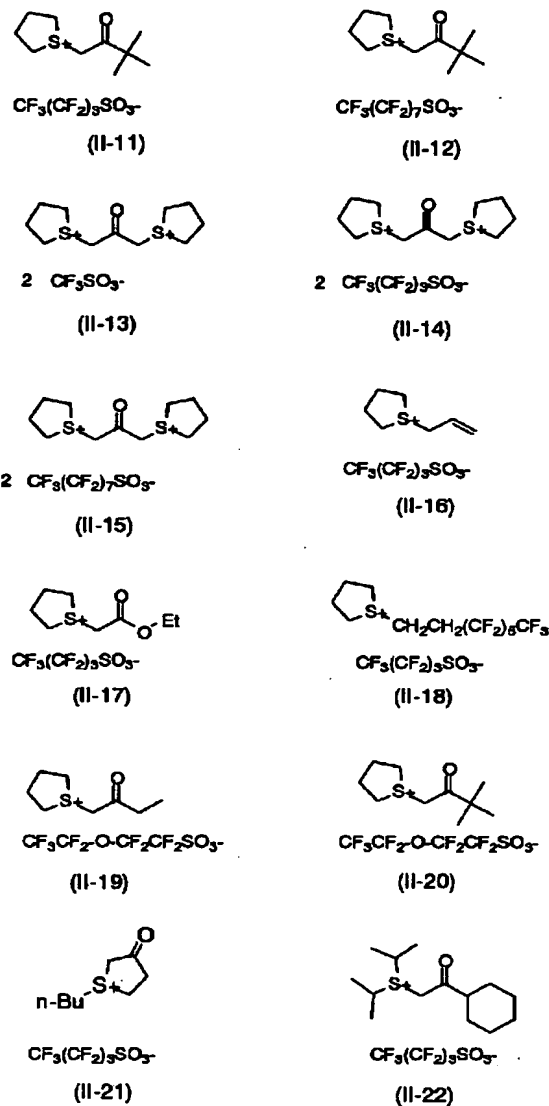
【化13】

10

20

30

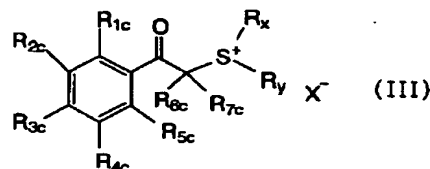
40



【0035】活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物とは、例えば、以下の一般式(III)で表される化合物を挙げることができる。

【0036】

【化14】



【0037】 $R_{1c} \sim R_{7c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。 R_{8c} 及び R_{9c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。 R_{10c} 及び R_{11c} は、各々独立に、アル

キル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 X^- は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホニルイミドのアニオンを表す。

【0038】 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。好ましくは $R_{1c} \sim R_{7c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{7c} の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0039】 R_{6c} 及び R_{7c} としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げる

ことができる。 R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0040】 X^- は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基（例えば炭素数1～8）、パーフルオロアルコキシ基（例えば炭素数1～8）等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。 X^- は、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフロロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリフロロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

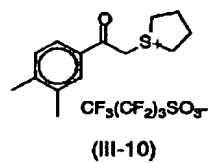
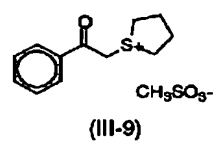
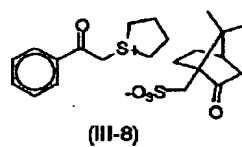
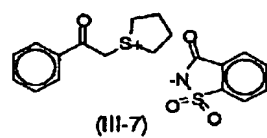
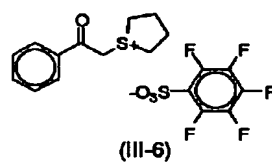
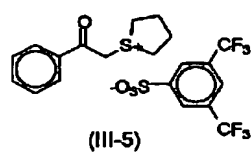
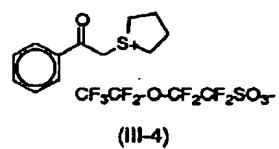
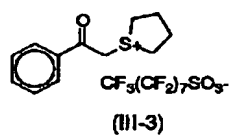
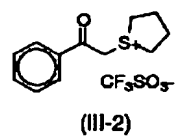
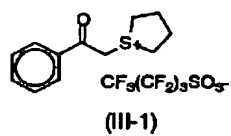
【0041】以下に、本発明で利用できるフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

【化15】

19

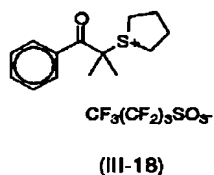
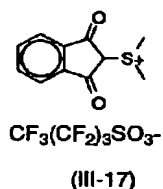
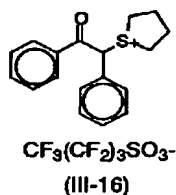
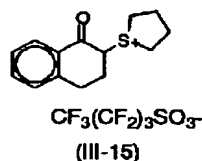
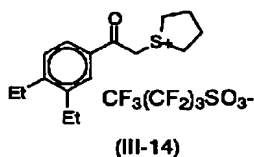
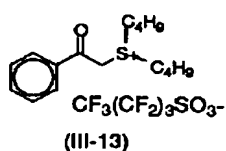
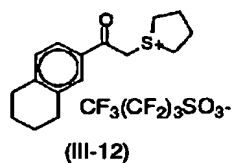
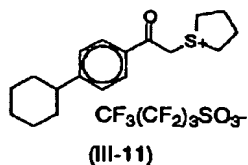
20



【0043】

【化16】

21

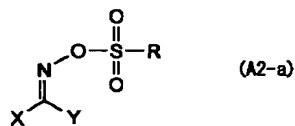


【0044】(2)(A2)オキシムスルホネート化合物

(A2)のオキシムスルホネート化合物としては、例えば下記一般式(A2-a)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を挙げることができる。

【0045】

【化17】



【0046】上記一般式(A2-a)中、Rは置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、カンファー基を表す。X、Yは各々独立して、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基を表す。また、XとYは互いに結合して、環を形成してもよい。更に、XとYは、置換基を有していてもよいアルキレン基を介して、別の一般式(A2-a)で表される化合物のXまたはYと結合されていてもよい。即ち、一般式(A2-a)で表される化合物は、オキシムスルホネート構造が連結鎖を介して2つ又は3つ有するものも包含する。

【0047】R、X、Yにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブ

22

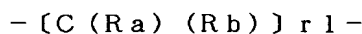
チル基、i-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、i-オクチル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロt-ブチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロウンデシル基、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基、等が挙げられる。

【0048】R、X、Yにおけるアリール基としては、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0049】上記の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アラールキル基等が挙げられる。ここでアルキル基は上記で挙げたものと同義である。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。アラールキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、フリル基、チエニル基などが挙げられる。また、各置換基は、アミド結合を介して、結合していてもよい。

【0050】Rとしては、フッ素置換アルキル基、フッ素置換アリール基が好ましい。好ましいRの具体例としては、トリフロロメチル基、ノナフロロブチル基、パーフロロオクチル基、ペンタフロロフェニル基、3,5-ビス(トリフロロメチル)フェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。また、X、Yとしては、置換フェニル基、シアノ基、フロロアルキル基(特にトリフロロメチル基)が好ましい。更に、X、Yのうち少なくとも1つがシアノ基、またはフロロアルキル基であることが好ましい。

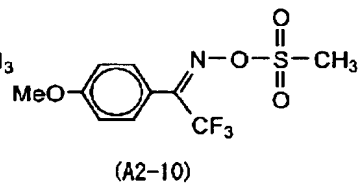
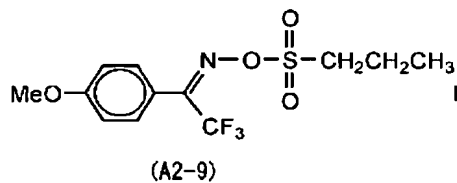
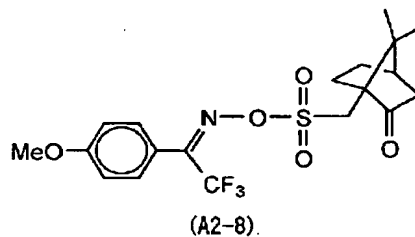
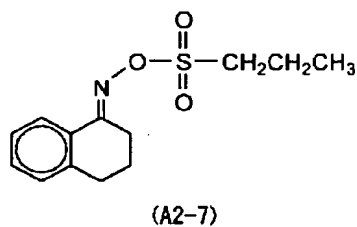
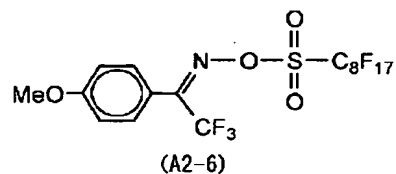
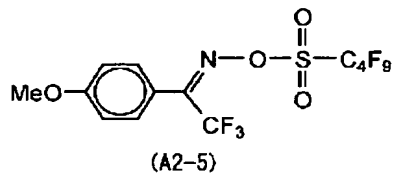
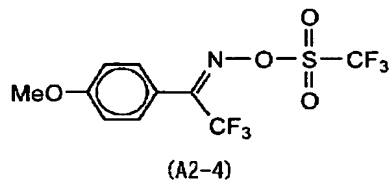
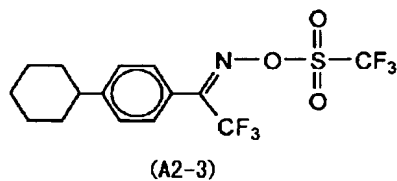
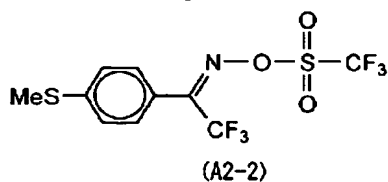
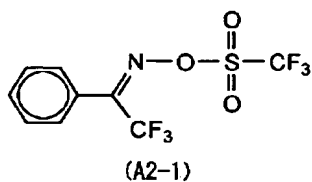
【0051】また、アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のも

のを挙げる事ができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げる事ができる。r1は1~10の整数を表す。

【0052】一般式(A2-a)で表される化合物の具*



【0054】

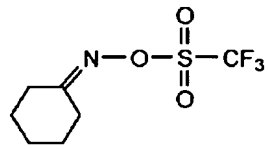
【化19】

* 体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

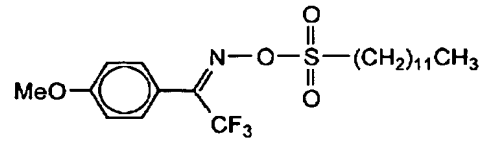
【0053】

【化18】

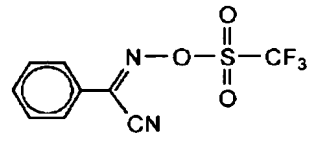
25



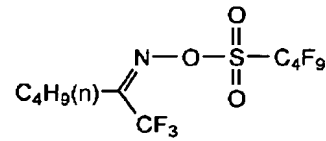
(A2-11)



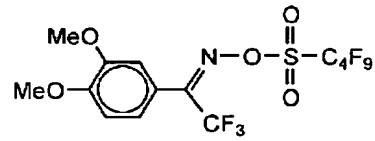
(A2-12)



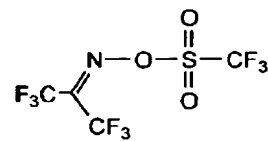
(A2-13)



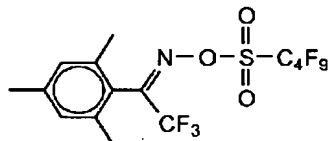
(A2-14)



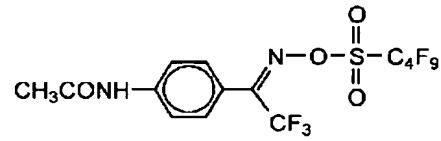
(A2-15)



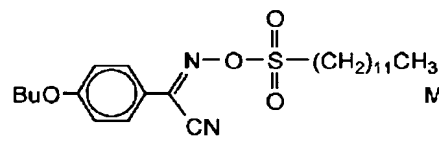
(A2-16)



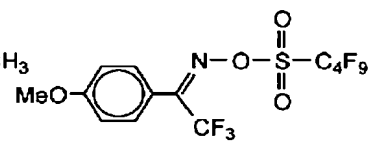
(A2-17)



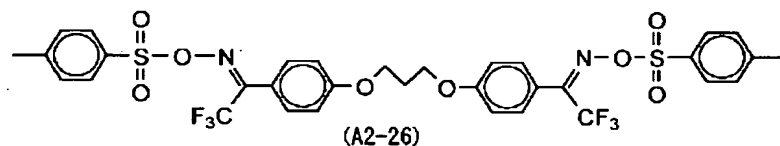
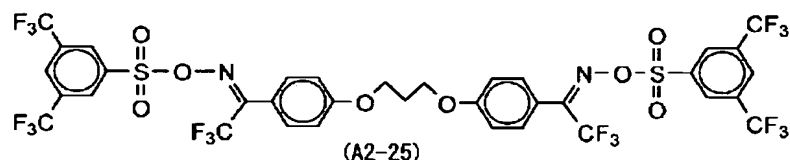
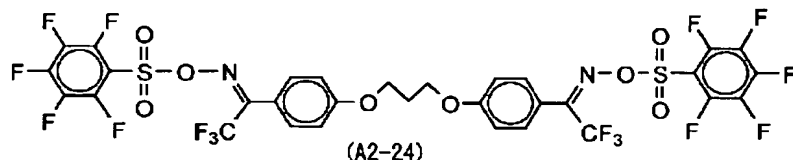
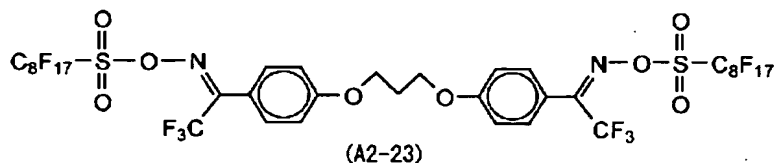
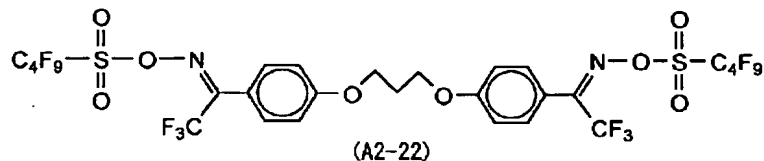
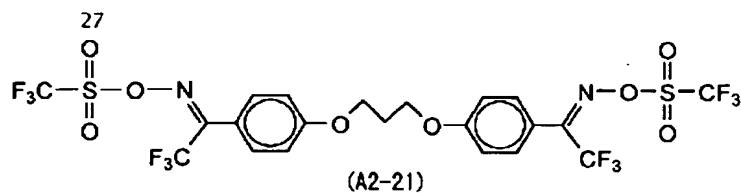
(A2-18)



(A2-19)

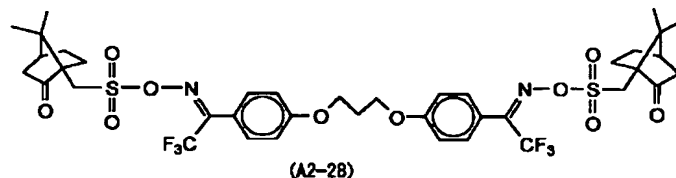
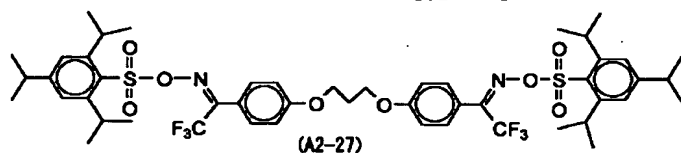


(A2-20)



【0056】

* * 【化21】



【0057】本発明の(A)光酸発生剤は、(A1)の化合物と(A2)の化合物を含むものである。また、(A1)の化合物、(A2)の化合物の中から、更に他の光酸発生剤を選択して添加してもよい。

【0058】本発明の(A)光酸発生剤における(A1)の化合物の含有量は、全(A)光酸発生剤中、0.01~10重量%、より好ましくは0.1~7重量%、

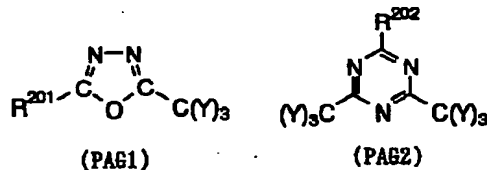
更に好ましくは0.3~7重量%である。本発明の

(A)光酸発生剤における(A2)の化合物の含有量は、全(A)光酸発生剤中、0.01~10重量%、より好ましくは0.1~7重量%、更に好ましくは0.3~7重量%である。

【0059】また、本発明の(A)光酸発生剤は、更に他の光酸発生剤を併用してもよい。この場合、(A)光

酸発生剤における他の併用できる光酸発生剤の含有量は、(A) 光酸発生剤中、0.01~5重量%、より好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.3~5重量%である。

【0060】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に*



【0063】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的※

* 用いられるものについて以下に説明する。

【0061】(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

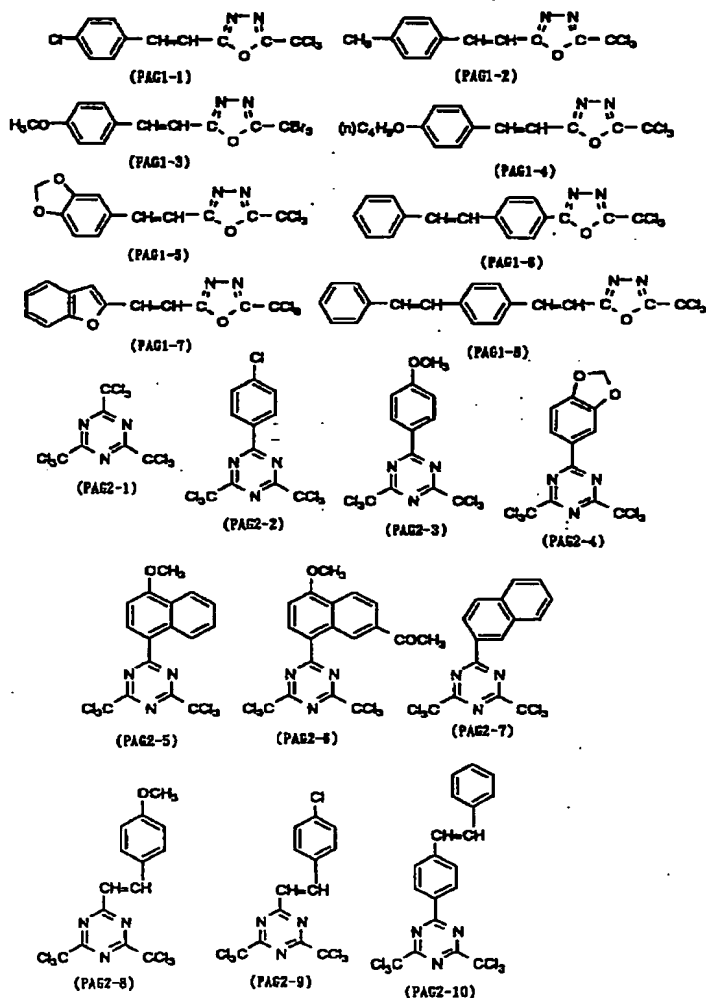
【0062】

【化22】

※には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0064】

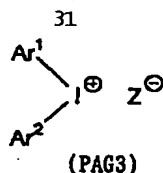
【化23】



【0065】(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩。

【0066】

【化24】



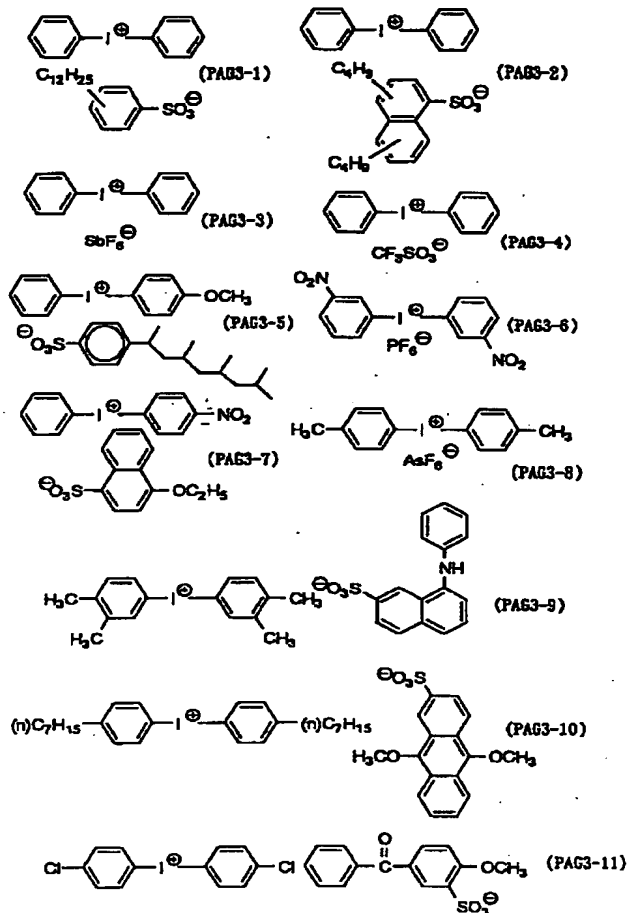
【0067】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン、ペンタフル*

*オロベンゼンスルホン酸アニオン等の置換ベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0068】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0069】

【化25】

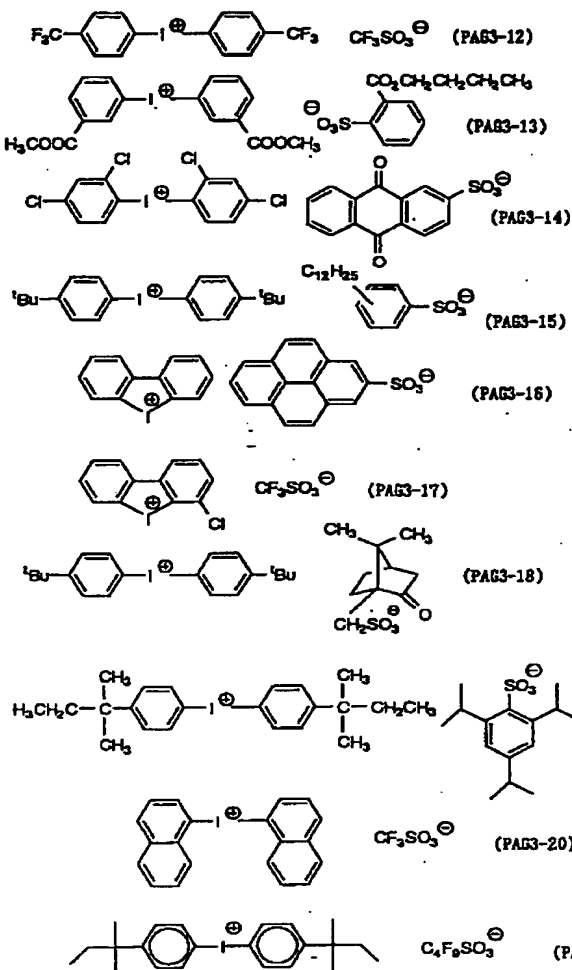


【0070】

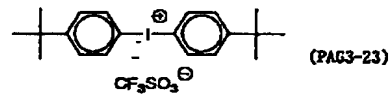
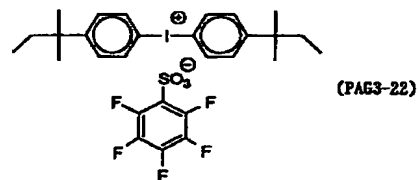
40 【化26】

33

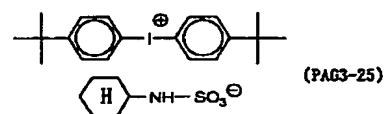
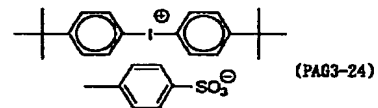
34



【0071】
【化27】



40



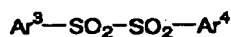
ム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goetha et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. E *

* d., 18, 2677 (1980)、米国特許第2, 807, 648号および同4, 247, 473号、特開昭53-101, 331号等に記載の方法により合成することができる。

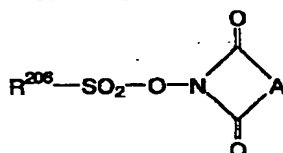
【0073】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミドスルホネート誘導体。

【0074】

【化28】



(PAG5)



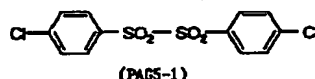
(PAG6)

【0075】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ※

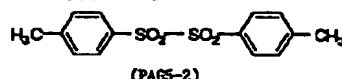
※ン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

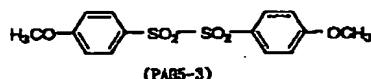
【化29】



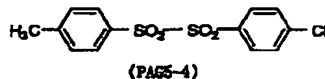
(PAG5-1)



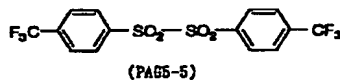
(PAG5-2)



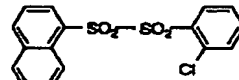
(PAG5-3)



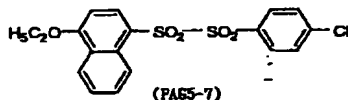
(PAG5-4)



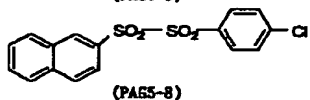
(PAG5-5)



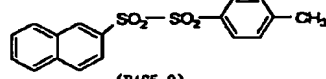
(PAG5-6)



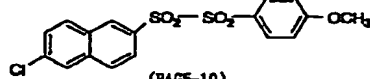
(PAG5-7)



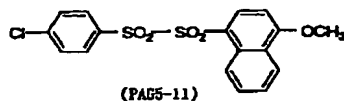
(PAG5-8)



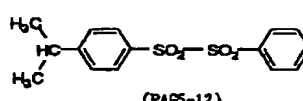
(PAG5-9)



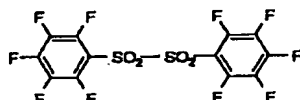
(PAG5-10)



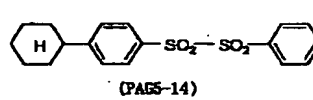
(PAG5-11)



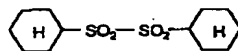
(PAG5-12)



(PAG5-13)



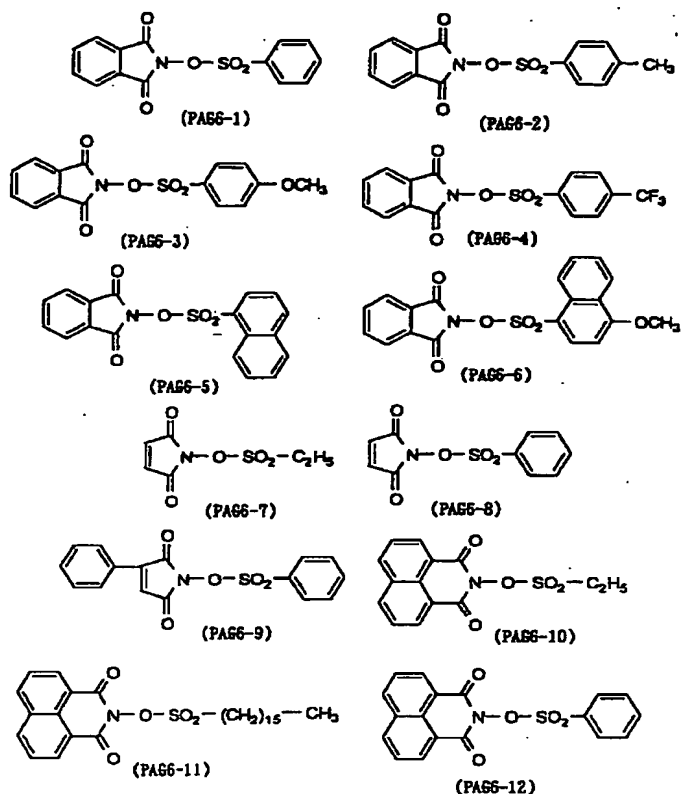
(PAG5-14)



(PAG5-15)

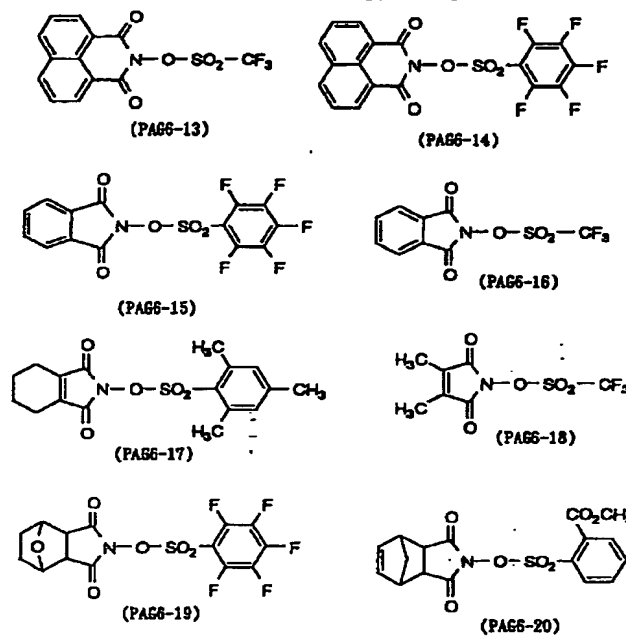
【0077】

【化30】



【0078】

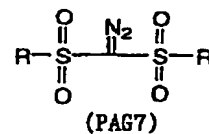
* * 【化31】



【0079】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される
ジアゾジルスホン誘導体。

【0080】

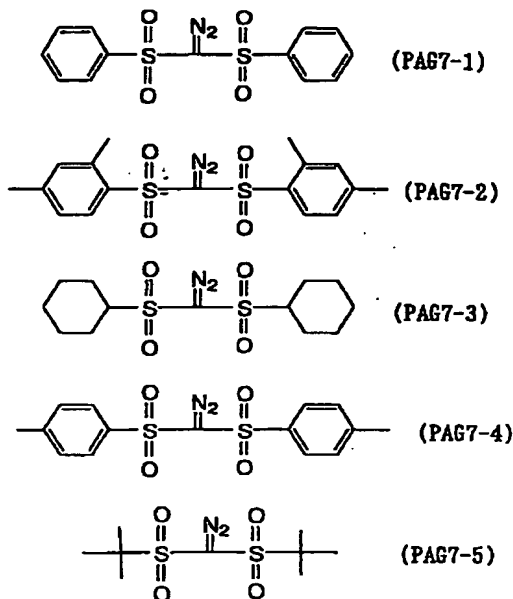
【化32】



【0081】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0082】

【化33】



【0083】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

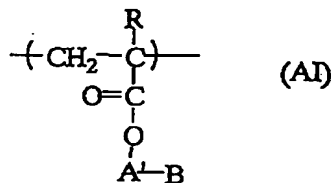
【0084】< (B) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂>本発明の組成物に用いられる上記 (B) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂（以下、単に「(B)の樹脂」ともいう）は、上記一般式 (I-1) (I-4) で表される基を有する繰り返し単位を含む。一般式 (I-1) ~ (I-4) において、 $R_1 \sim R_5$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直

鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。 $R_1 \sim R_5$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8個のものが好ましい。 $R_1 \sim R_5$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。また、 $R_1 \sim R_5$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3~8員環が挙げられる。なお、一般式 (I-1), (I-2) で、 $R_1 \sim R_5$ は、環状骨格を構成している炭素原子7個のうちのいずれに連結していてもよい。

【0085】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。一般式 (I-1) ~ (I-4) で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0086】

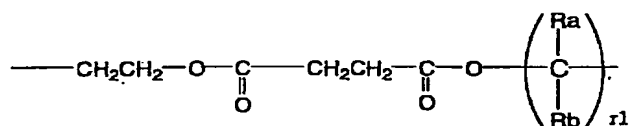
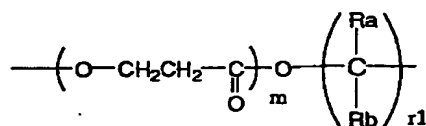
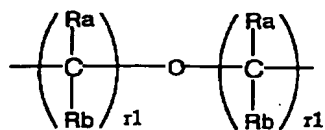
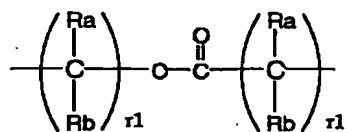
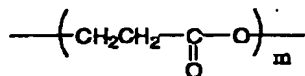
【化34】



【0087】一般式 (AI) 中、Rは、後述の一般式 (a) の中のRと同義である。A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。Bは、一般式 (I-1) ~ (I-4) のうちのいずれかで示される基を表す。A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0088】

【化35】



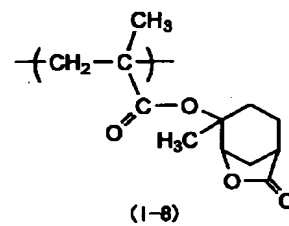
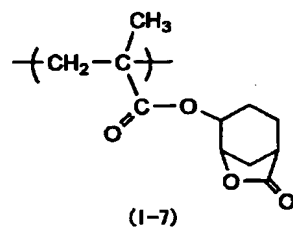
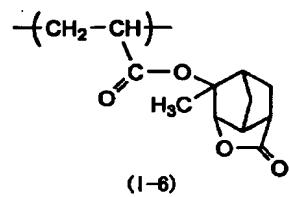
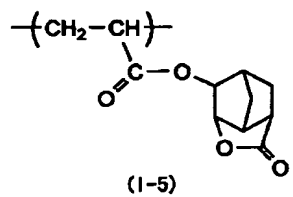
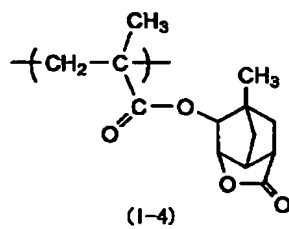
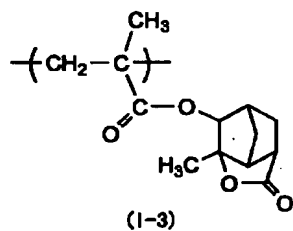
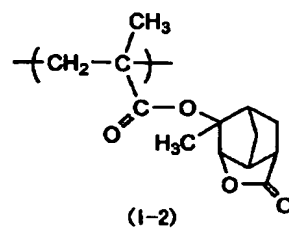
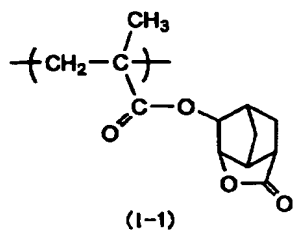
【0089】上記式において、Ra、Rb、r1は、各々後述のものと同義である。mは1～3の整数を表す。以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるもの

ではない。

【0090】

【化36】

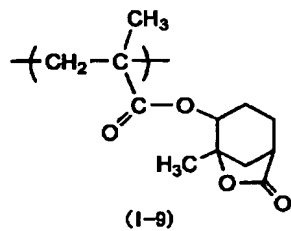
43



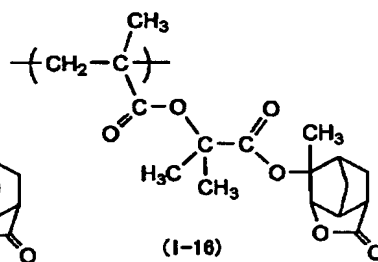
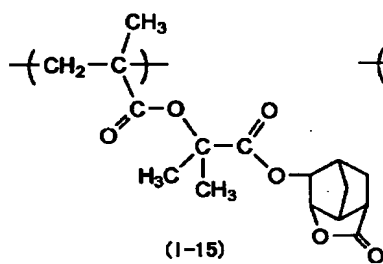
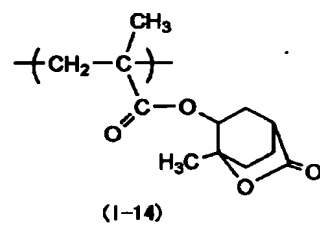
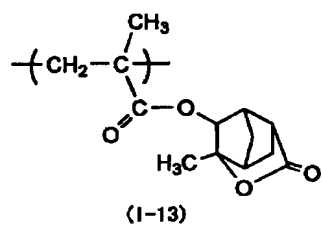
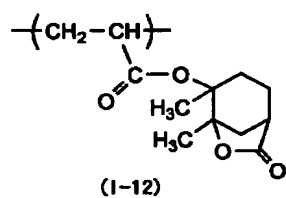
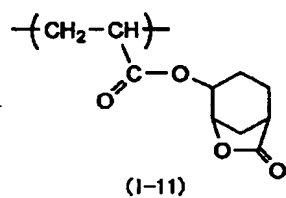
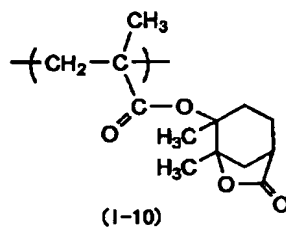
【0091】

【化37】

45

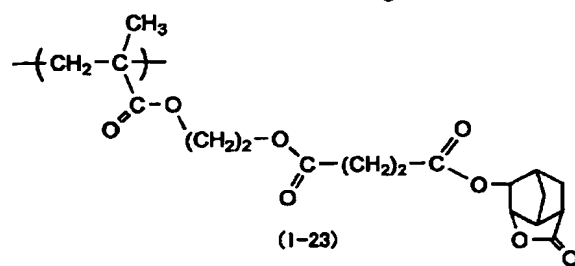
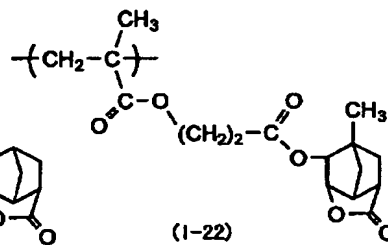
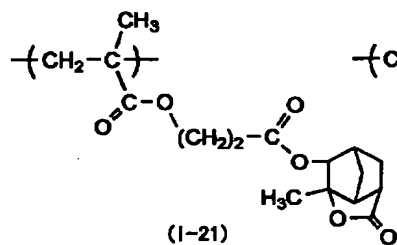
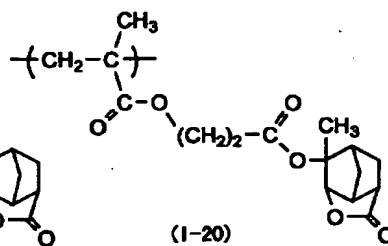
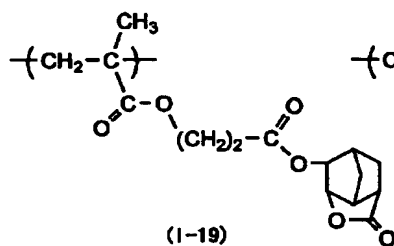
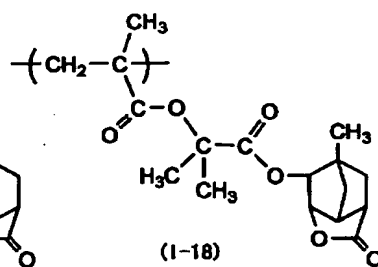
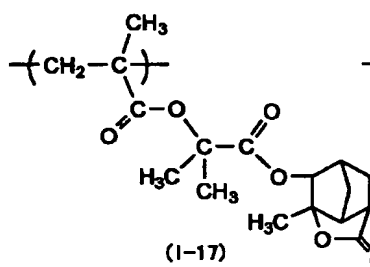


46



【0092】

【化38】



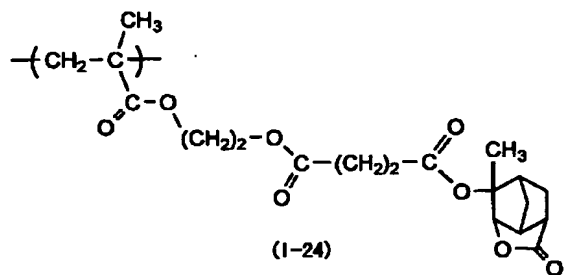
[0093]
[化39]

(26)

49

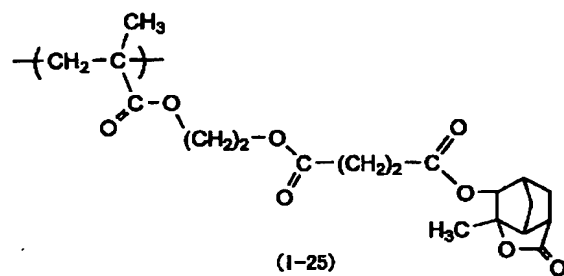
【0094】

【化40】



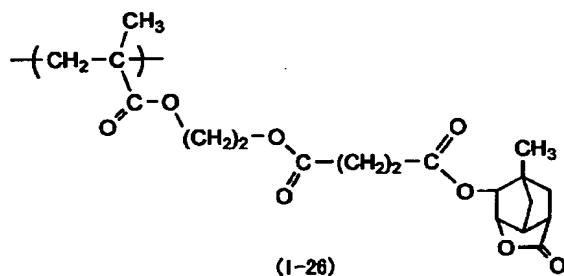
(I-24)

10



(I-25)

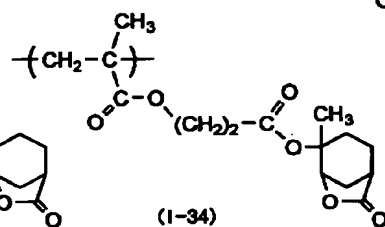
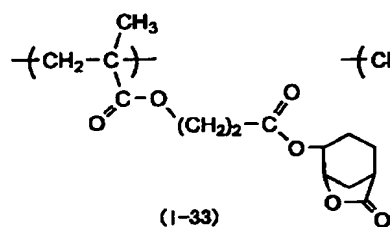
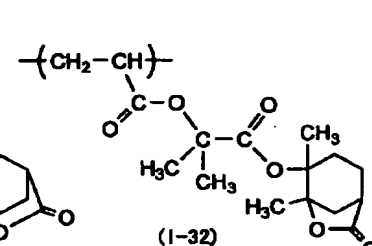
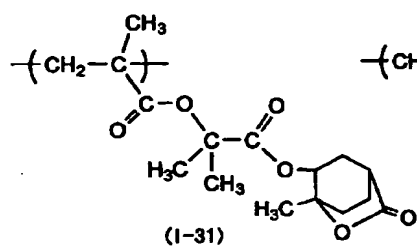
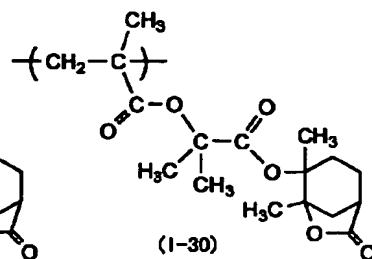
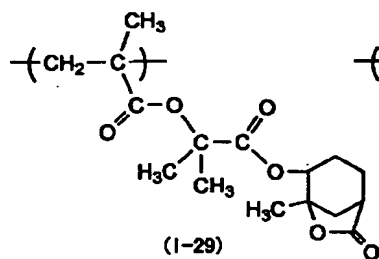
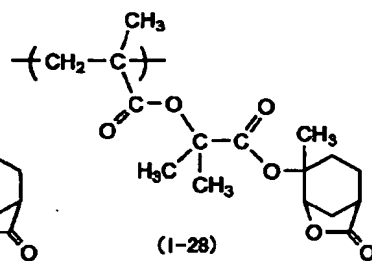
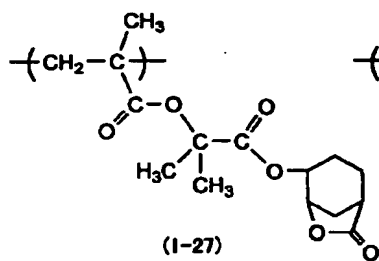
20



(I-26)

51

52

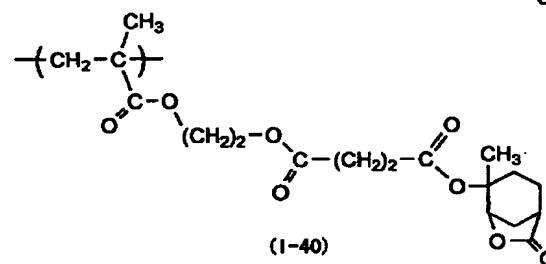
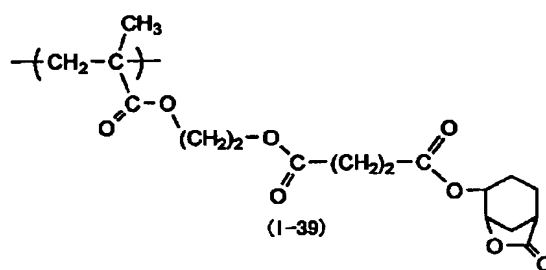
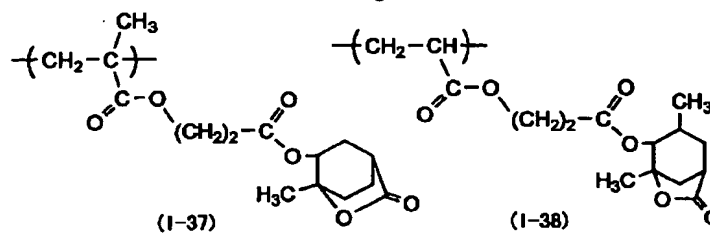
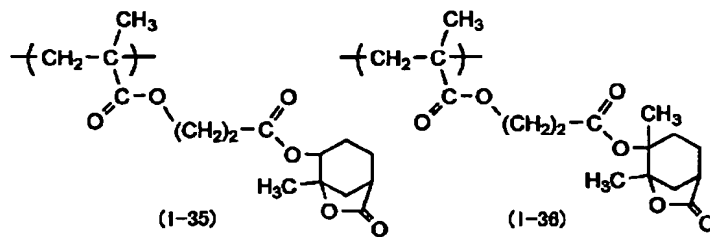


[0095]

[化41]

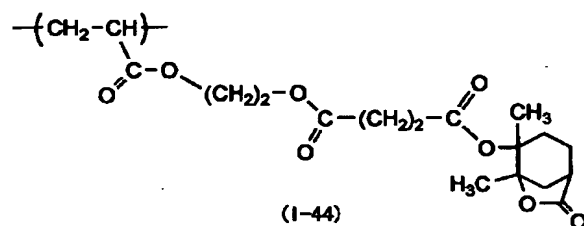
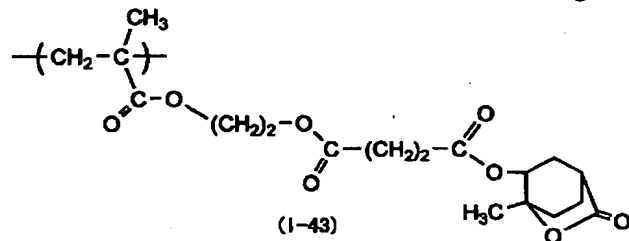
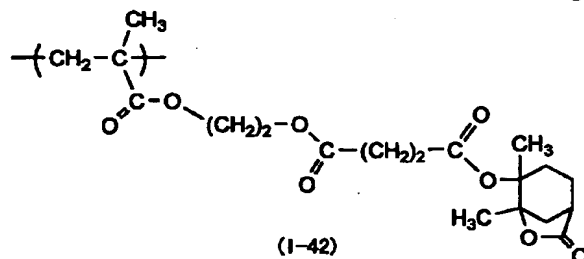
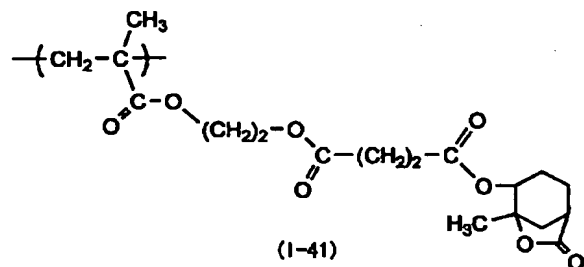
53

54



【0096】

【化42】



【0097】本発明においては、(B)の樹脂が、更に上記一般式(p I)～(p V I)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することが、本発明の効果をより顕著になる点で好ましい。一般式(p I)～(p V I)において、 $R_{12} \sim R_{23}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基として

40

は、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。 $R_{11} \sim R_{23}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。

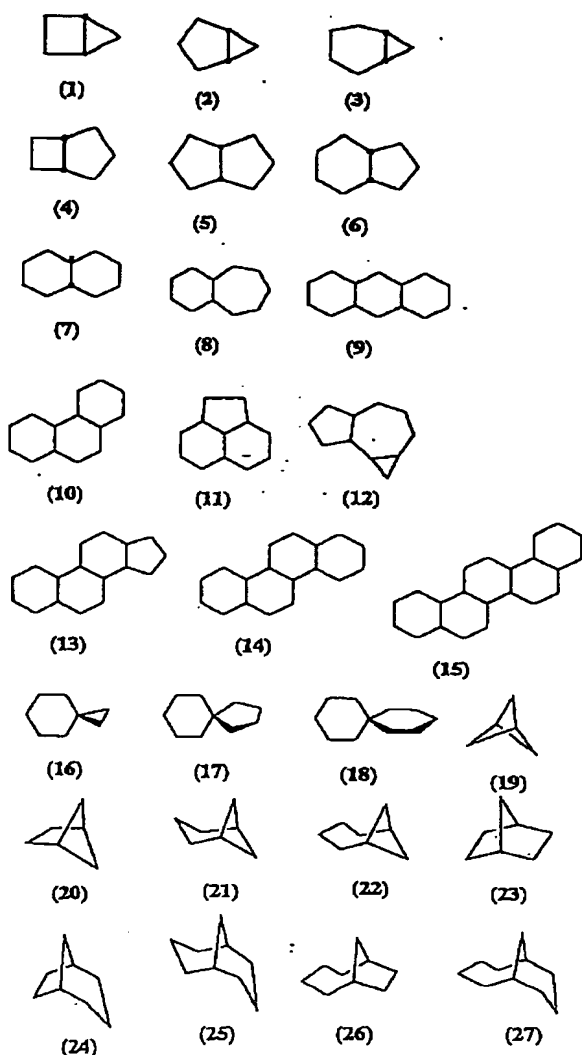
50

具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0098】

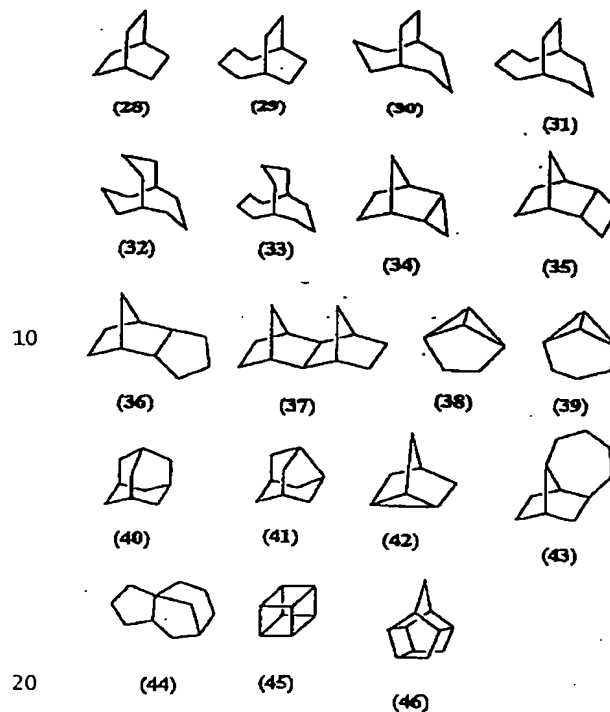
【化43】

57

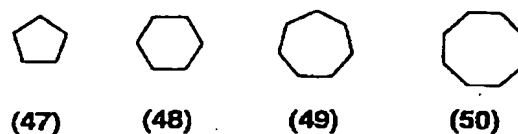


【0099】
【化44】

58



【0100】
【化45】



- 30 【0101】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。
- 40 【0102】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基（アルコキシカルボニル基のアルコキシ基も含む）としてはメトキシ基、
- 50

エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。 *

【0103】一般式(pI)～(pVI)で示される構造のなかでも、好ましくは一般式(pI)であり、より好ましくは上記一般式(II)で示される基である。一般式(II)中の R_{12} のアルキル基、 R_{12} ～ R_{31} におけるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基は、前記脂環式炭化水素基の置換基で挙げた例が挙げられる。

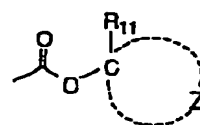
【0104】上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVII)～(pXI)で表される基が挙げられる。

【0105】

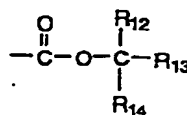
【化46】

*

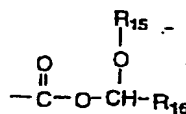
30



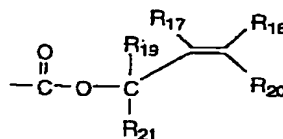
... (pVI)



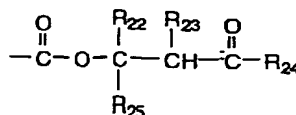
... (pVII)



... (pIX)



... (pX)

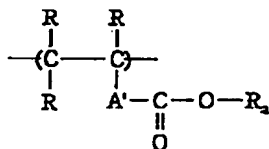


... (pXI)

【0106】ここで、 R_{11} ～ R_{31} ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂を構成する、一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0107】

【化47】



(pA)

【0108】一般式(pA)中；Rは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。このRのハロゲン原子、アルキル基は、後述の一般式(a)のRと同様の例を挙げることができる。A'は、前記と同義である。Raは、

上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

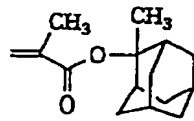
【0109】

【化48】

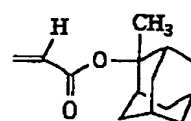
61

62

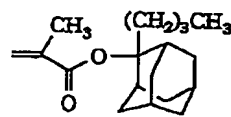
1



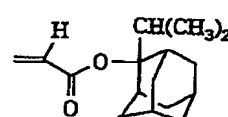
2



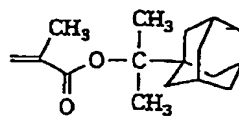
3



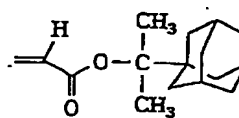
4



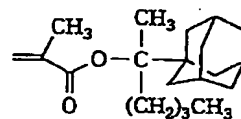
5



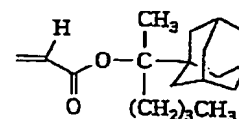
6



7



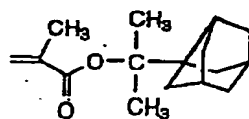
8



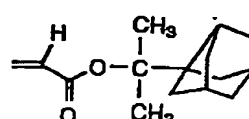
【0110】

* * 【化49】

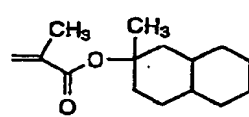
9



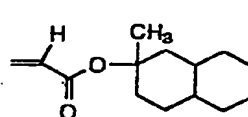
10



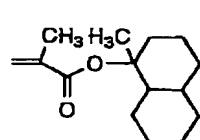
11



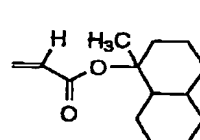
12



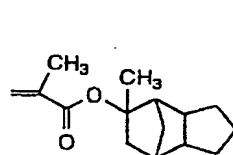
13



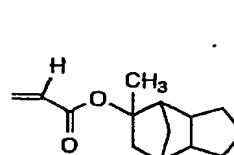
14



15

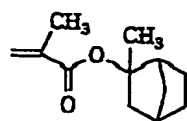


16

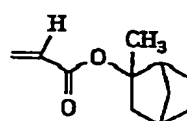


【0111】

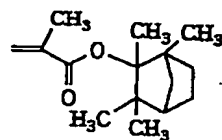
【化50】

63
17

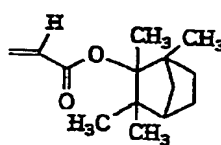
18



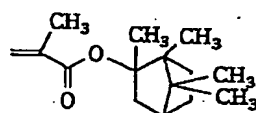
19



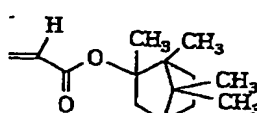
20



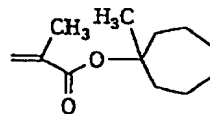
21



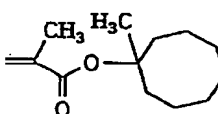
22



23



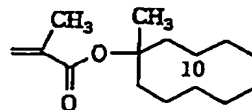
24



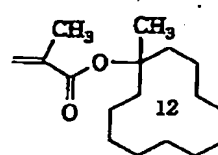
【0112】

* * 【化51】

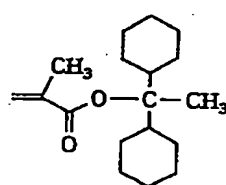
25



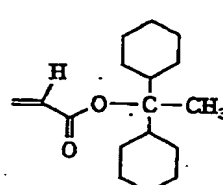
26



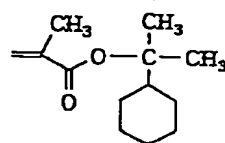
27



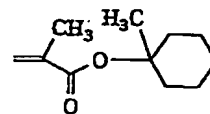
28



29

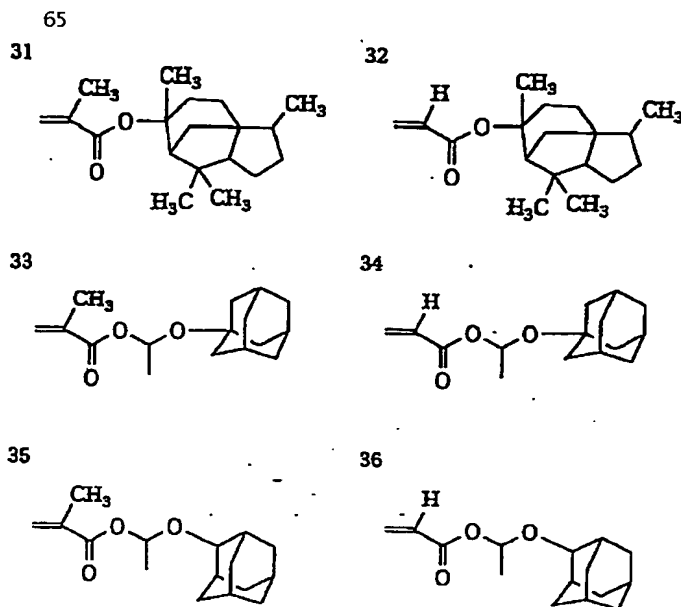


30



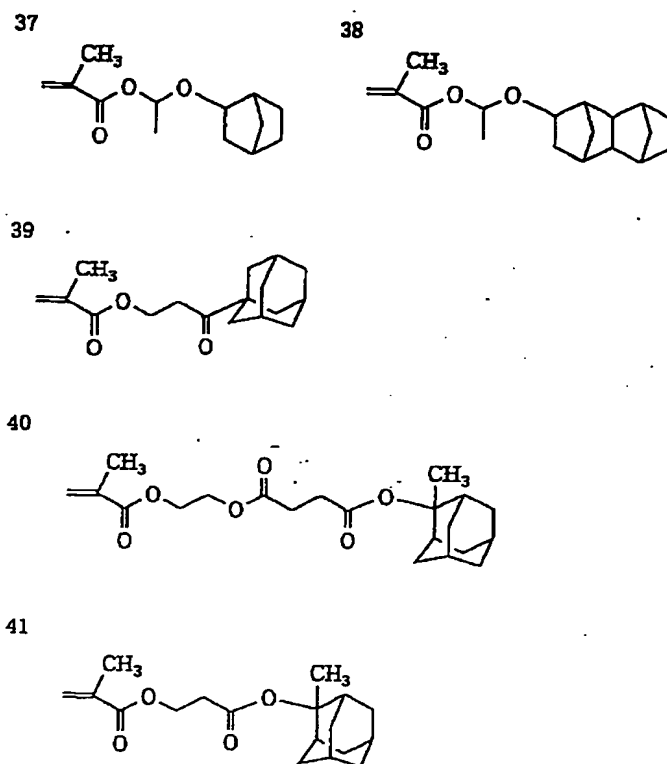
【0113】

【化52】



【0114】

* * 【化53】



【0115】(B)樹脂は、更に他の繰り返し単位を含んでもよい。本発明における(B)樹脂は、他の共重合成分として、前記一般式(a)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。これにより、現像性や基板との密着性が向上する。一般式(a)におけるRの置換基を有していてもよいアルキルとしては、前記一般式(I-1)～(I-4)におけるR₁と同じ例を挙げることができる。Rのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素

原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。一般式(a)のR_{1,2}～R_{3,4}のうち少なくとも1つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。

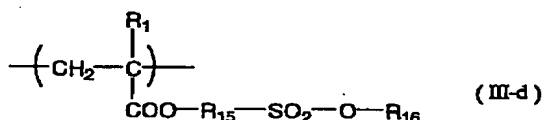
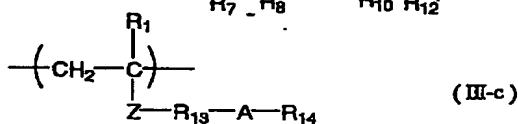
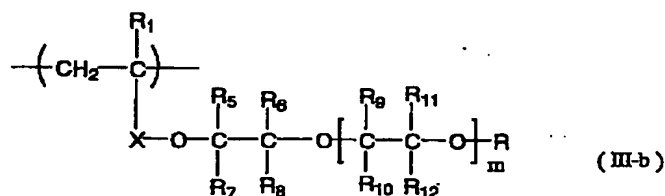
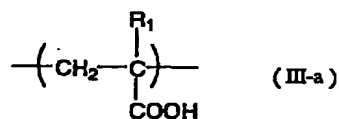
【0116】更に、本発明における(B)樹脂は、他の共重合成分として、下記一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。これにより、コンタクトホールパターンの解像力が

向上する。

【0117】

*【化54】

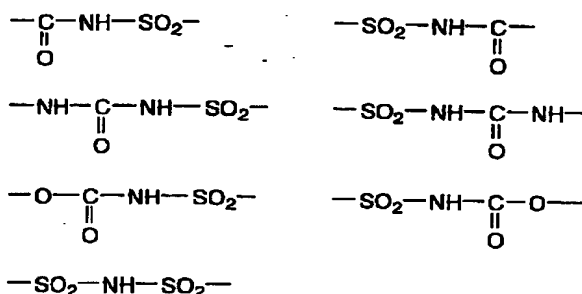
*



【0118】上記式中、 R_1 は、前記Rと同義である。 $R_5 \sim R_{12}$ は、各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Rは、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1～10の整数を表す。Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{14} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{16} は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0119】

【化55】



【0120】 $R_5 \sim R_{12}$ 、R、 R_{14} 、 R_{16} のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R、 R_{14} 、 R_{16} の環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

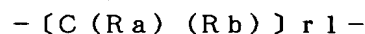
【0121】R、 R_{14} 、 R_{16} のアリール基としては、炭素数6～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。R、 R_{14} 、 R_{16} のアラルキル基として

は、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。R₁₃のアルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

【0122】連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₄は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。X、R₁₃、R₁₄においてアリーレン基としては、炭素数6～10個のものが挙げられ、置換基を有し

ていてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。

【0123】X、Z、R₁₃、R₁₄におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



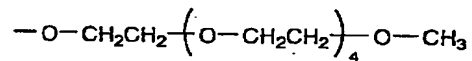
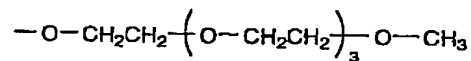
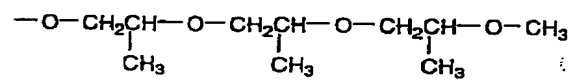
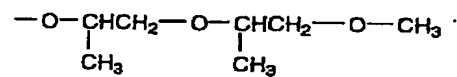
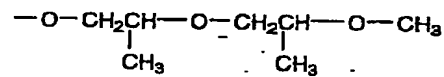
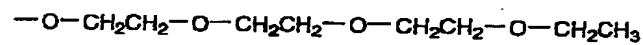
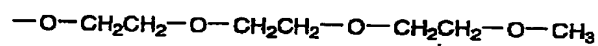
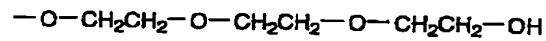
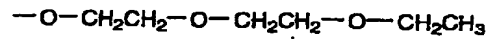
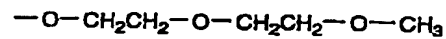
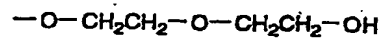
式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、
10 両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げること
20 ができる。r1は1～10の整数を表す。連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0124】

【化56】



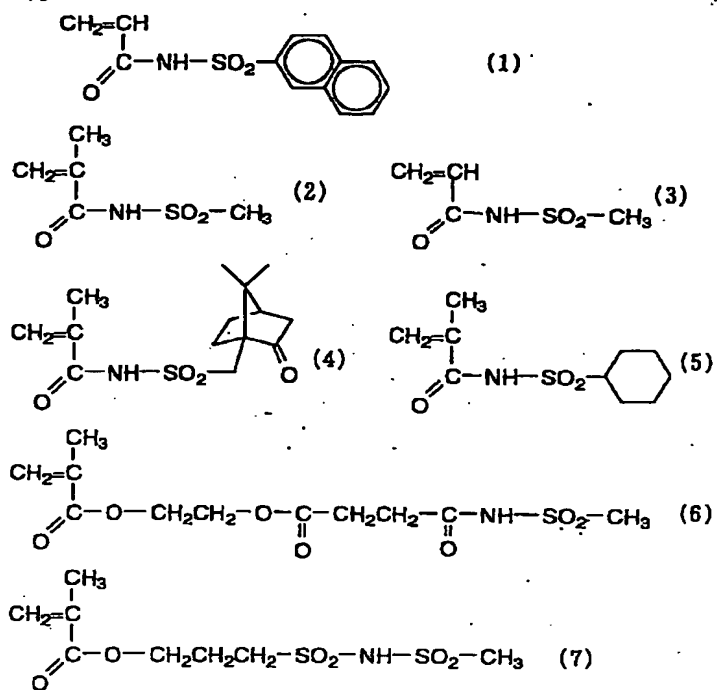
【化57】



【0128】以下、一般式(III-c)で示される繰
 返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、 30 【化58】
 本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

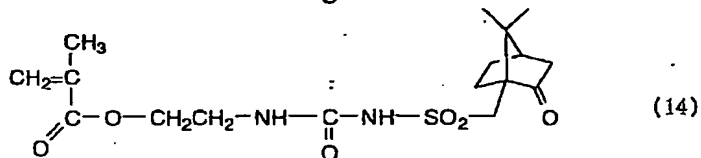
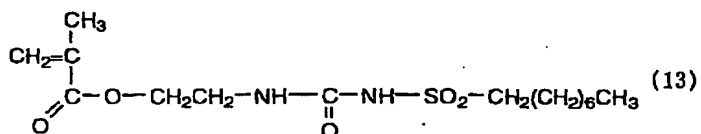
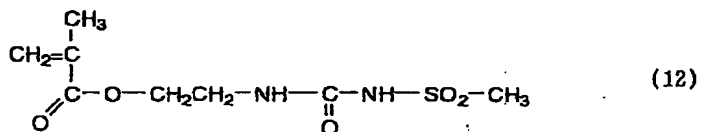
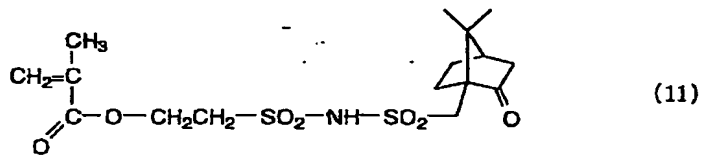
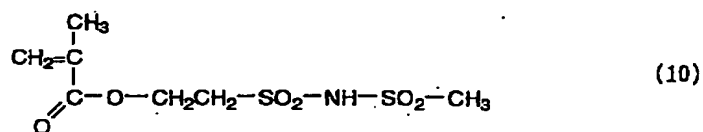
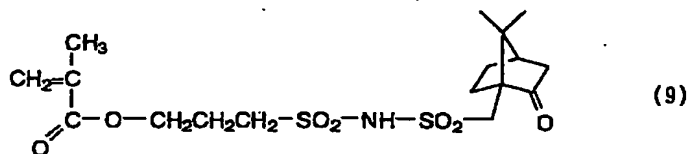
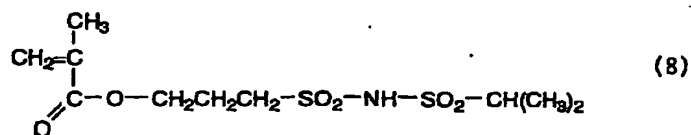
75

76



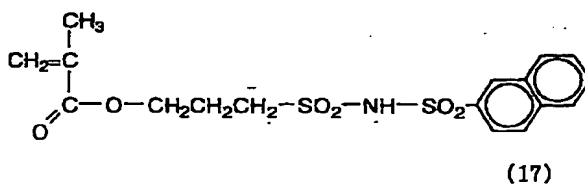
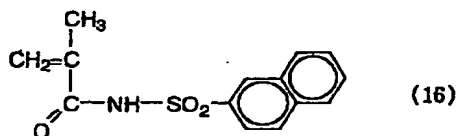
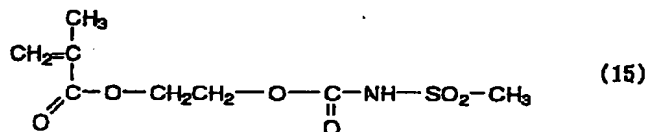
【0130】

【化59】



【0131】

* * 【化60】



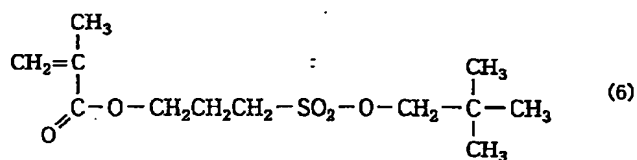
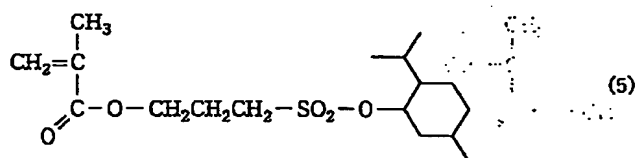
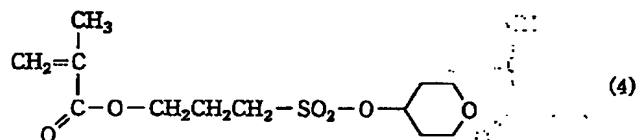
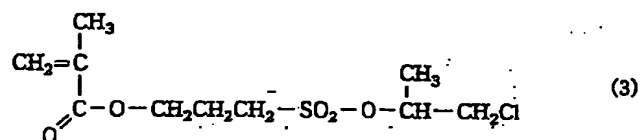
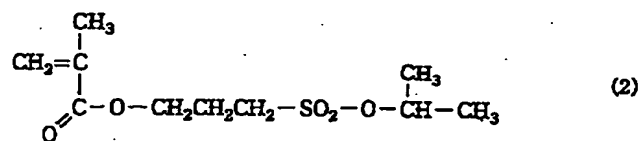
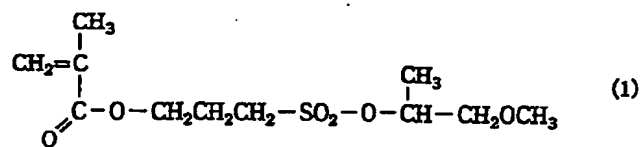
【0132】以下、一般式(III-d)で示される繰返し構造単位的具体例を示すが、本発明の内容がこれ

らに限定されるものではない。

【0133】

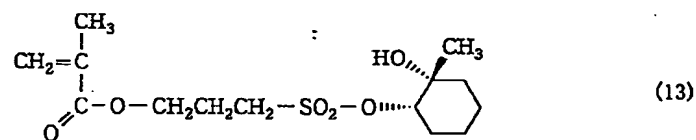
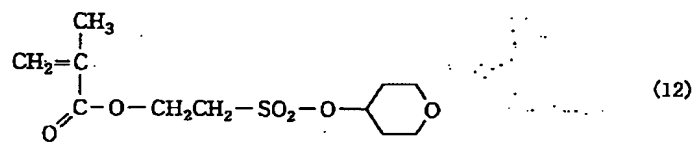
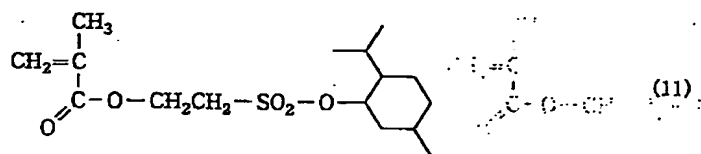
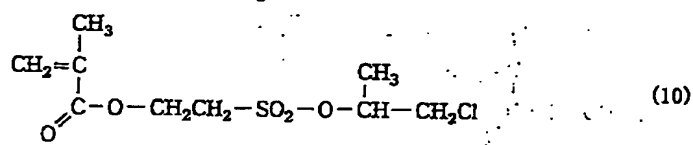
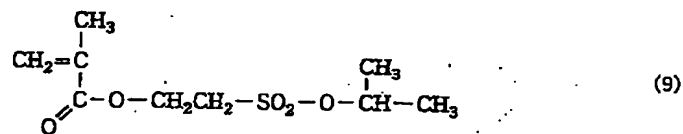
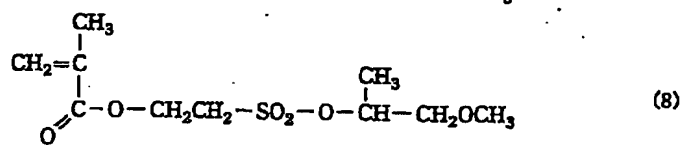
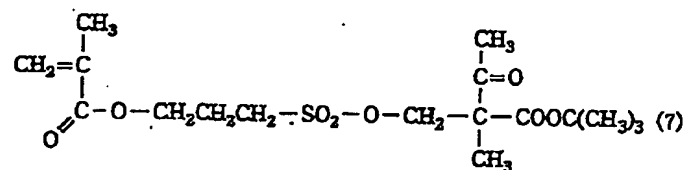
*【化61】

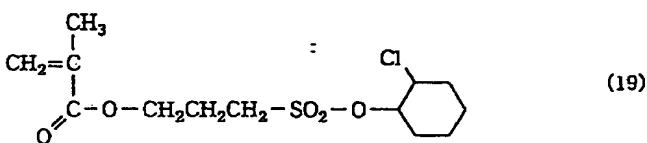
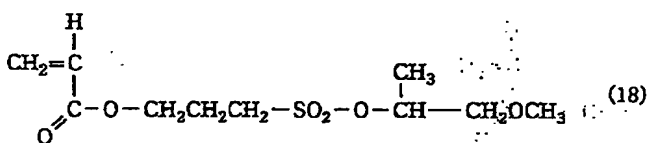
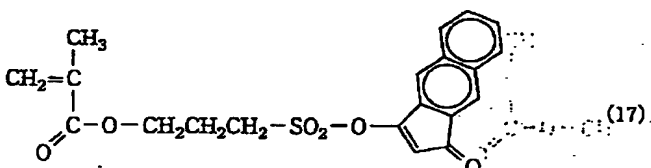
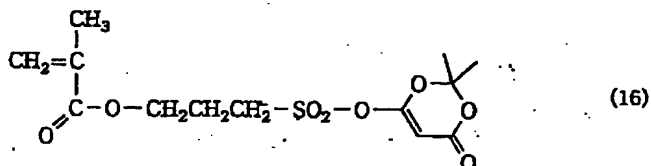
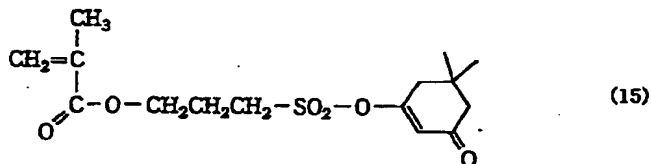
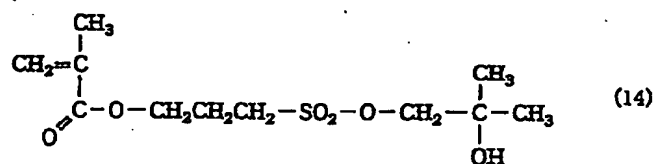
*



【0134】

【化62】





【0136】一般式(III-b)において、 $R_3 \sim R_{12}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。 R としては、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基が好ましい。 m は、1~6が好ましい。一般式(III-c)において、 R_{13} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{14} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脳残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。 Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1~6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(III-d)において、 R_{15} としては、炭素数1~4個のアルキレン基が好ましい。 R_{16} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1~8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチ

ル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1~4個のアルコキシ基等が好ましい。本発明においては一般式(III-a)~一般式(III-d)の中でも、一般式(III-b)、一般式(III-d)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0137】(B)の樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

【0138】このような繰り返し単位としては、以下のような単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これによ

り、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、

(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0139】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- α -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等)；

【0140】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 α -ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

【0141】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基とし

ては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 α -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等；ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)；

【0142】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレート等)又はモノアルキルエステル類；その他アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。(B)の樹脂において、各繰り返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性、さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0143】(B)の樹脂中、一般式(I-1)~(I-4)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中30~70モル%であり、好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。また、一般式(pI)~(pVI)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、

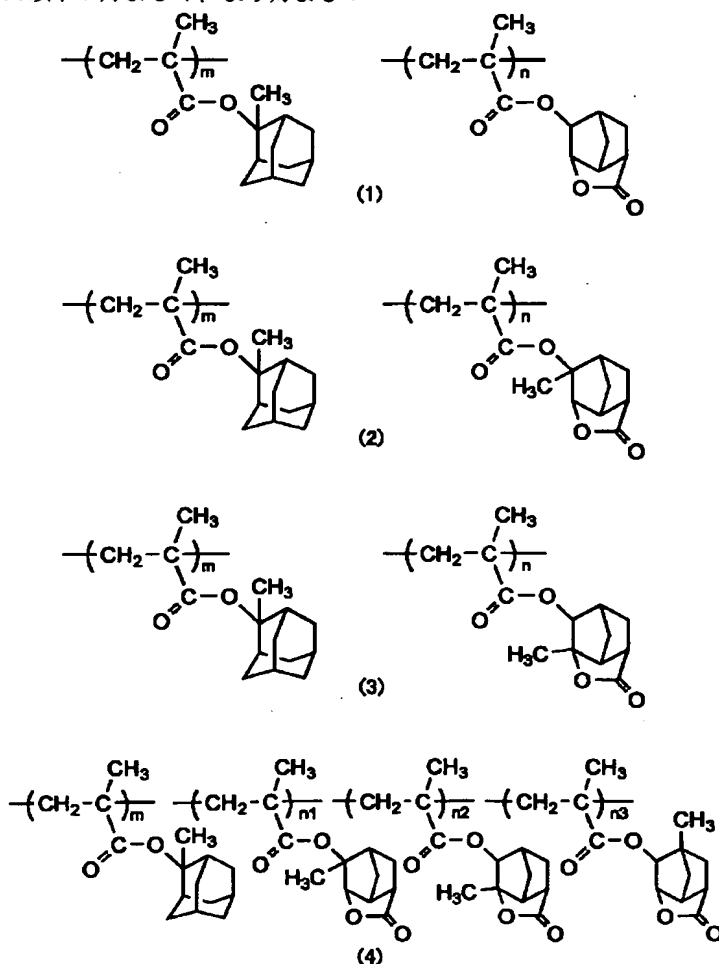
通常20～75モル%であり、好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。(B)樹脂中、一般式(a)で表される繰返し単位の含有量は、通常全単量体繰返し単位中0モル%～70モル%であり、好ましくは10～40モル%、更に好ましくは15～30モル%である。また、(B)樹脂中、一般式(III-a)～一般式(III-d)で表される繰返し単位の含有量は、通常全単量体繰返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～2.5モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0144】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式(I-1)～(I-4)のいずれかで表される基を含有する繰返し単位及び一般式(pI)～(pVI)で表される基を有する繰返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好まし*

*くは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。(B)の樹脂の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、特に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いられる(B)の樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。以下、本発明の(B)の樹脂の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

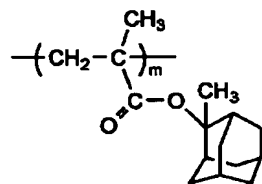
【0145】

【化64】

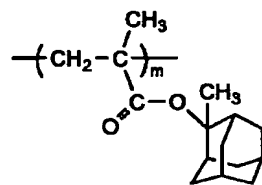
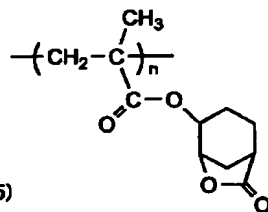


【0146】

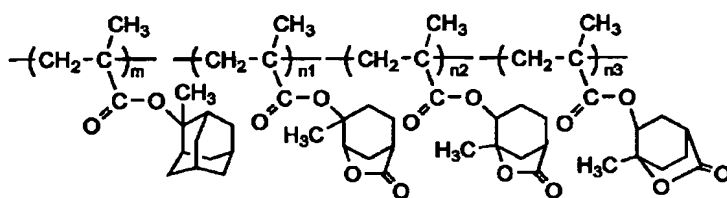
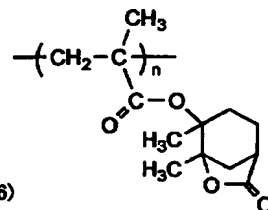
【化65】



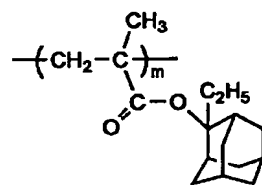
(5)



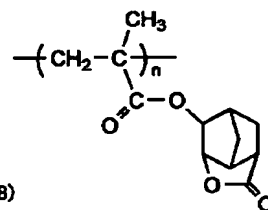
(6)



(7)



(8)

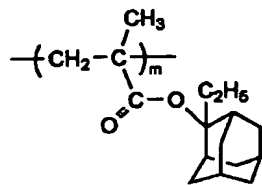


【0147】

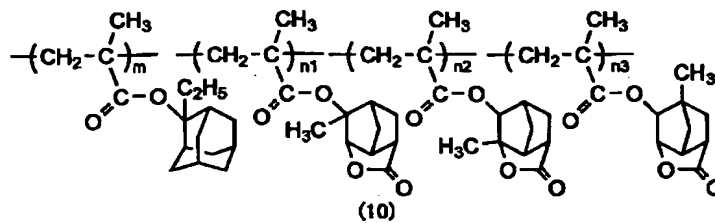
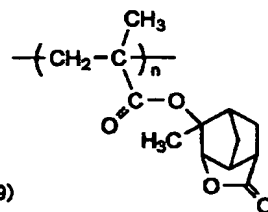
【化66】

91

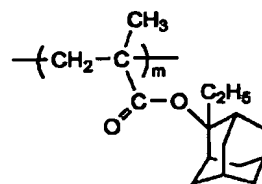
92



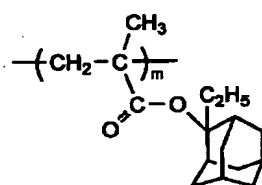
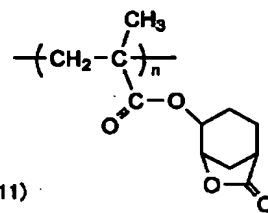
(9)



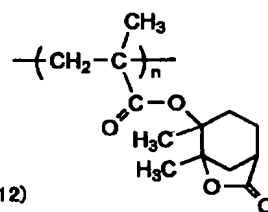
(10)



(11)



(12)

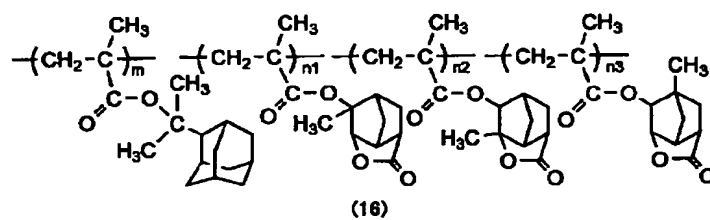
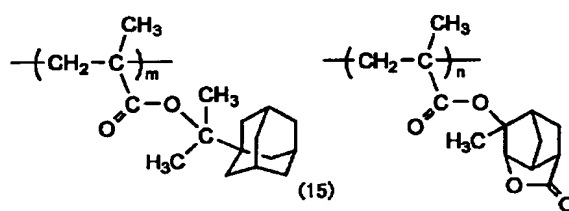
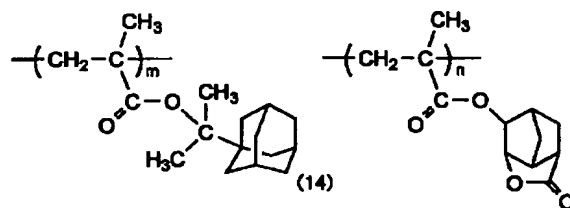
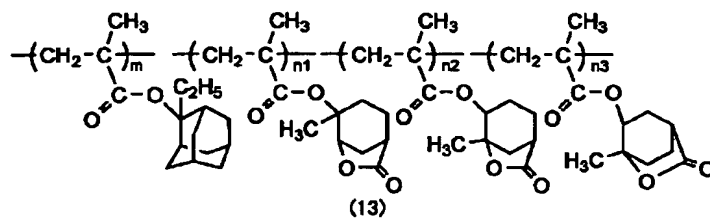


【0148】

【化67】

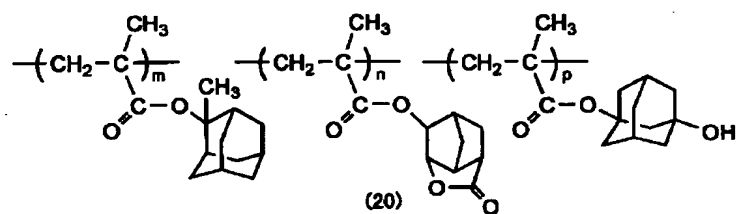
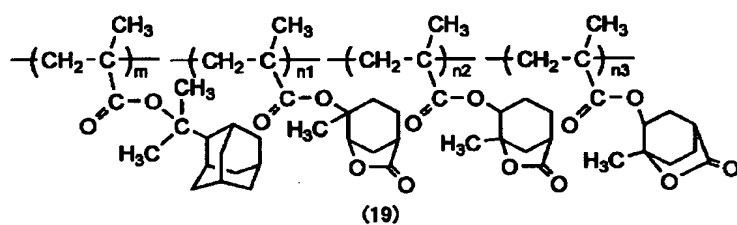
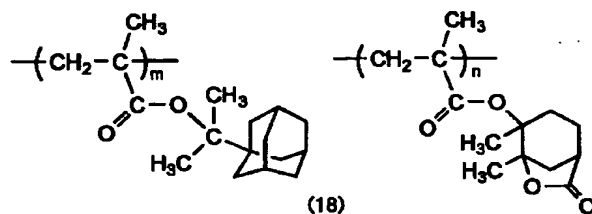
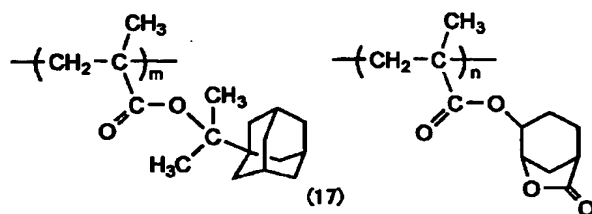
93

94



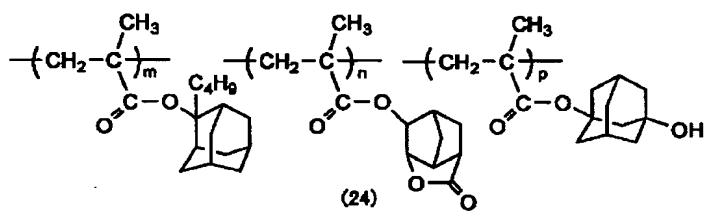
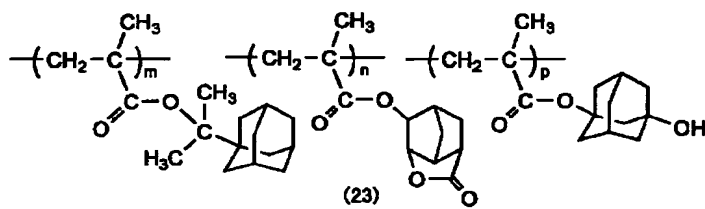
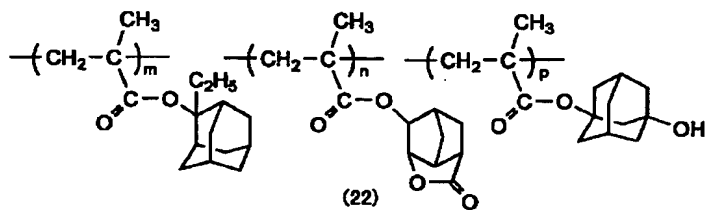
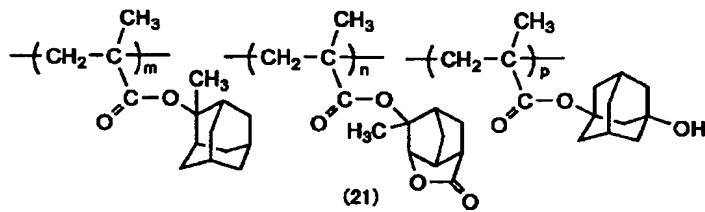
【0149】

【化68】



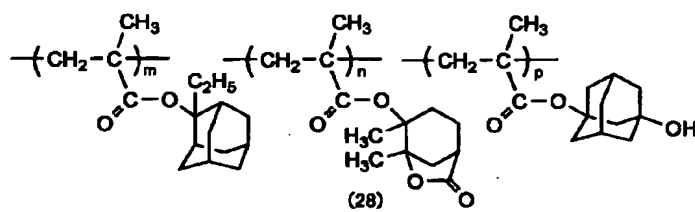
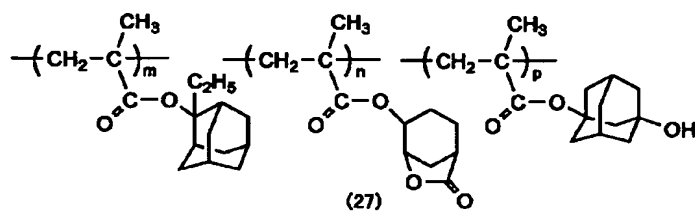
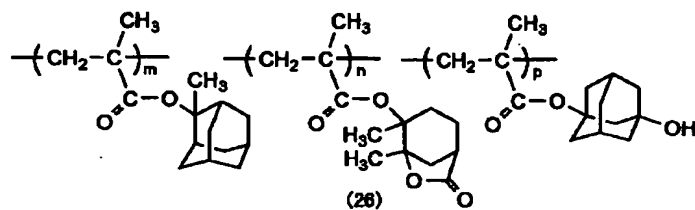
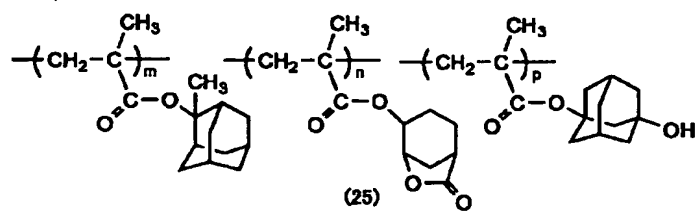
【0150】

30 【化69】



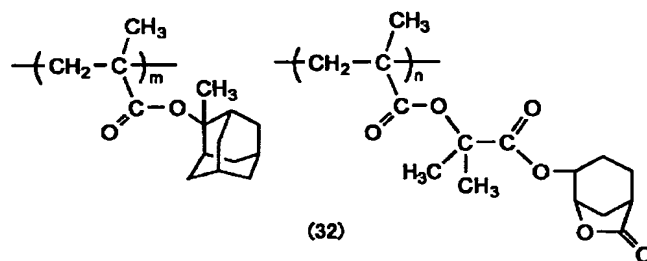
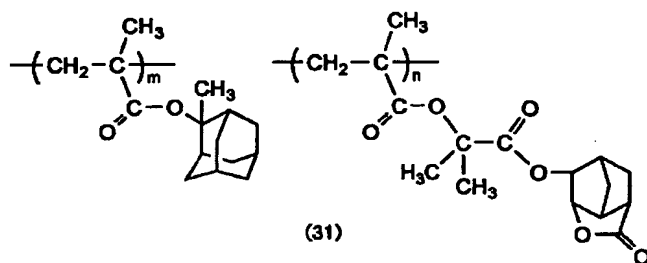
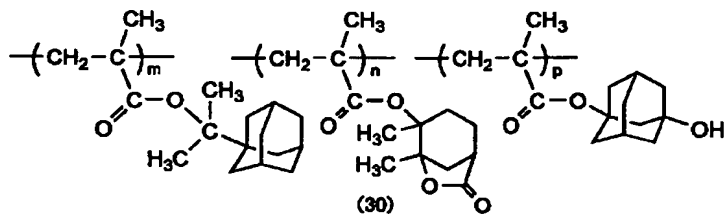
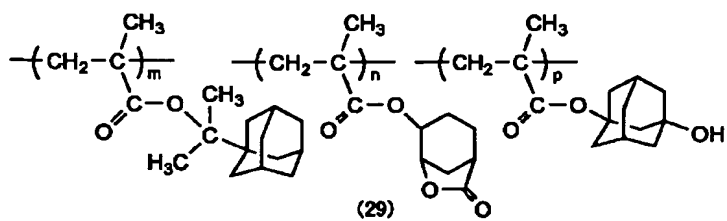
【0151】

【化70】



【0152】

【化71】

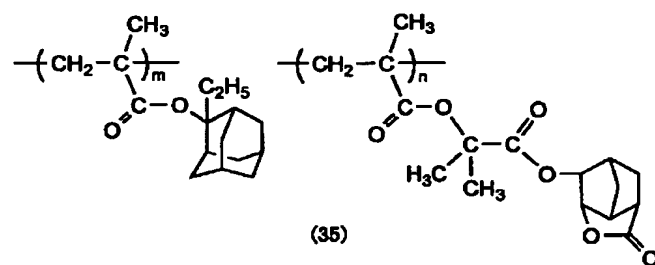
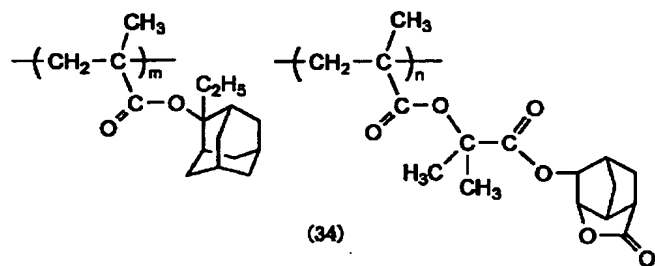
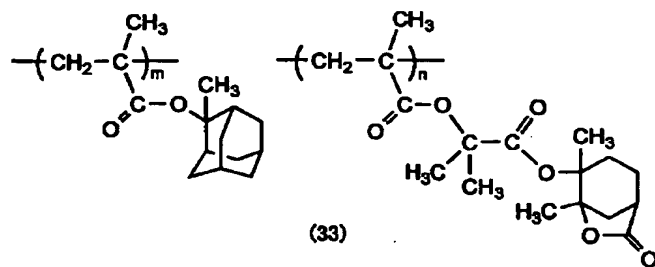


【0153】

【化72】

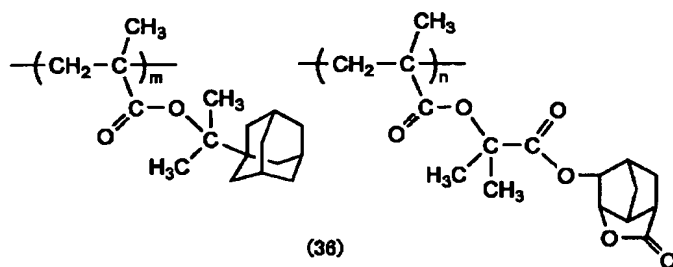
103

104

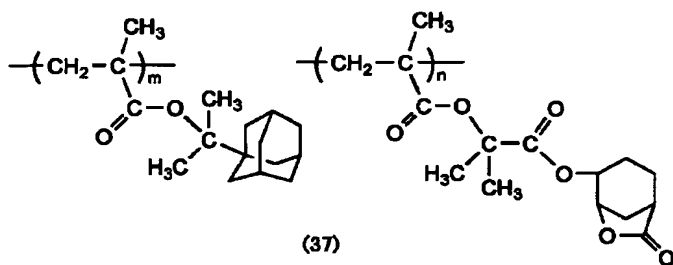


【0154】

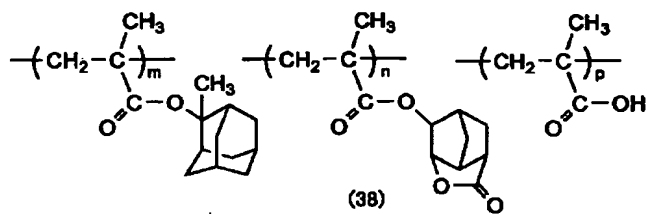
【化73】



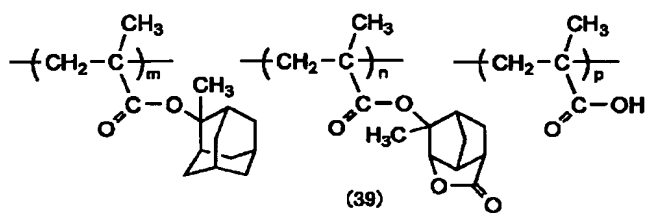
(36)



(37)



(38)



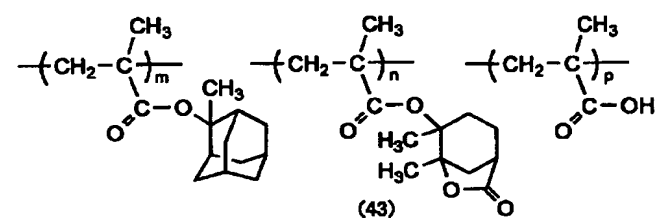
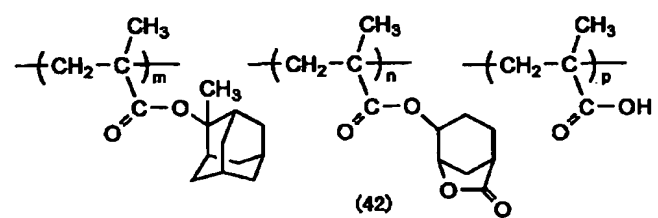
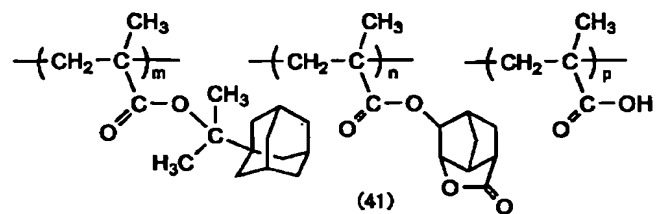
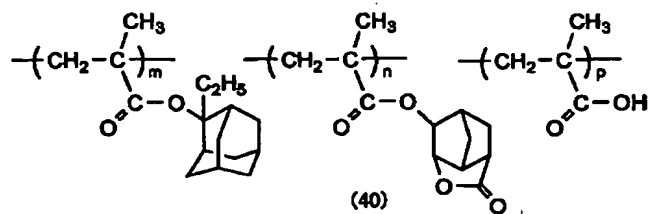
(39)

【0155】

【化74】

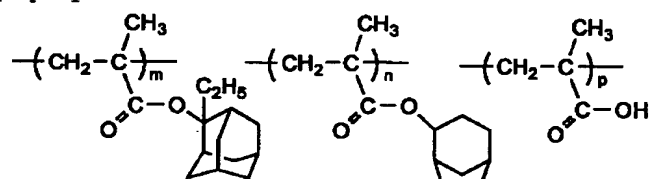
107

108

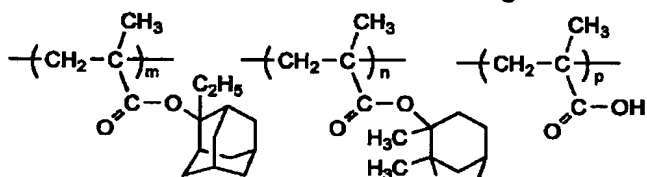


【0156】

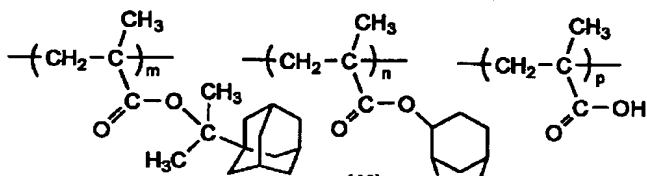
【化75】



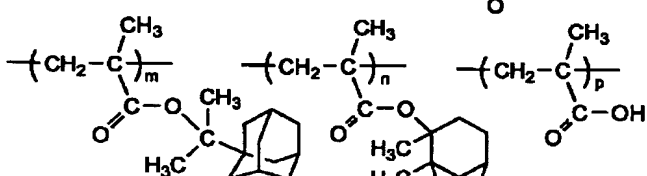
(44)



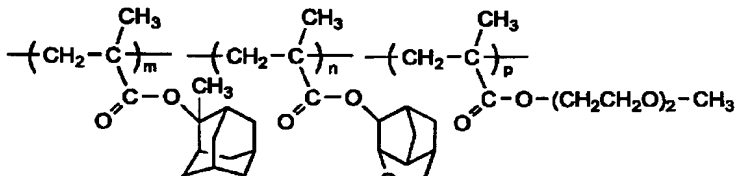
(45)



(46)



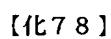
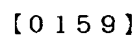
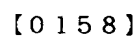
(47)

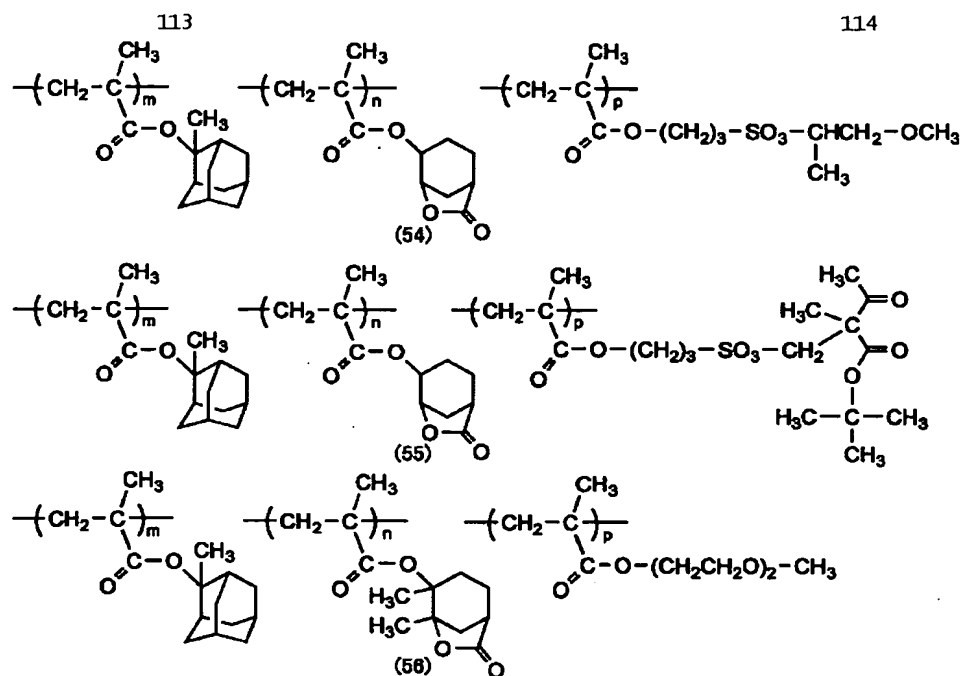


(48)

【0157】

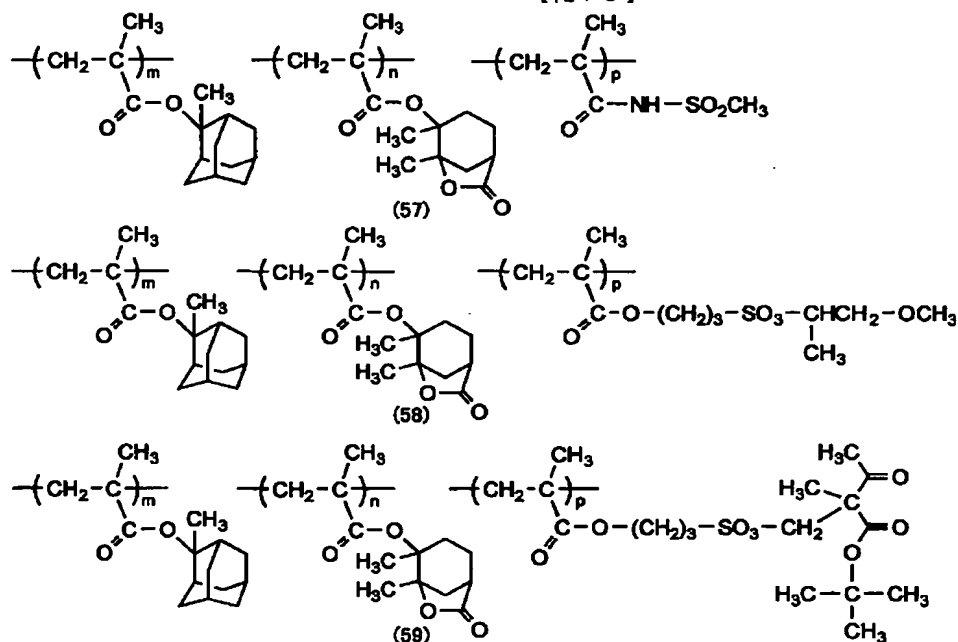
【化76】





【0160】

* * 【化79】



【0161】上記式中、 m 、 n 、 p 、また、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ はいずれも繰り返し数のモル比を示す。(I-1)～(I-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を n で示し、2種以上組み合わせた場合を $n1$ 、 $n2$ などで区別した。(p1)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基を有する繰り返し単位は、 m で示した。一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単位は、 p で示した。一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単

位を含む場合、 $m/n/p$ は、(25～70)/(25～65)/(3～40)である。一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し単位を含まない場合、 m/n は、(30～70)/(70～30)である。ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。規則的共重合体でもよく、不規則的共重合体でもよい。

【0162】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソスト組成物において、(B)の樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が

好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0163】本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。

【0164】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0165】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0166】上記他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエ

チレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0167】本発明で用いることのできる(C)酸拡散抑制剤は、露光後加熱及び現像処理までの経時での感度、解像度の変動を抑制する点で添加することが好ましく、好ましくは有機塩基性化合物である。有機塩基性化合物は、以下の構造を有する含窒素塩基性化合物等が挙げられる。

【0168】

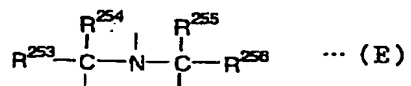
【化80】



【0169】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} および R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0170】

【化81】



【0171】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは

未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0172】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0173】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペ

ンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0174】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0175】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0176】上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0177】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸

着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0178】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザ（248nm）、ArFエキシマレーザ（193nm）、F2エキシマレーザ（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0179】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用すること

ができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0180】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0181】合成例1. 本発明の樹脂例(1)の合成
2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと、6-endo-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-endo-カルボン酸-γ-ラク톤の5-exo-メタクリレートとをモル比50/50の割合で仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mlを調整した。6-endo-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-endo-カルボン酸-γ-ラク톤の5-exo-メタクリレートは、6-endo-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-endo-カルボン酸をアセトキシ-ラクトン化した後、アセトキシ基をヒドロキシ基にアルカリ加水分解し、更にメタクリル酸クロリドでエステル化することにより合成したものをを用いた。J. Chem. Soc., 227 (1959)、Tetrahedron, 21, 1501 (1965)記載の方法によった。この溶液に和光純薬工業製V-65を3mol%加え、これを窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したN,N-ジメチルアセトアミド10mlに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求めたポリマー組成は51/49であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7,200であった。

【0182】合成例2～12. 本発明の樹脂の合成
合成例1と同様にして、表1に示す組成比、分子量の樹脂を合成した。

【0183】

【表1】

合成例	本発明の樹脂 (樹脂例No)	組成比(モル比) m/n 又は m/n/p	分子量
2	(5)	52/48	8,400
3	(6)	50/50	10,200
4	(8)	52/48	8,500
5	(17)	49/51	7,600
6	(20)	49/31/20	12,500
7	(22)	40/30/30	11,000
8	(23)	40/30/30	10,500
9	(28)	51/28/21	9,700
10	(38)	47/45/8	8,900
11	(45)	46/44/10	9,300
12	(54)	50/43/7	7,100

【0184】実施例1～18、比較例1～2

〔感光性組成物の調整と評価〕上記合成例で合成した樹脂と表2に記載した各成分を固形分14wt%の割合で表2に記載した溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～18、比較例1～2の*20

*ポジ型レジストを調整した。使用した本発明組成物の各成分を表2に示す。

【0185】

【表2】

実施例	酸発生剤 (A1)(g)	酸発生剤 (A2)(g)	樹脂 (10g)	酸拡散 抑制剤 (g)	界面活性剤 (0.02g)	溶剤
1	I-1(0.1)	A2-4(0.2)	(1)	B1(0.05)	W-1	PGMEA
2	I-8(0.2)	A2-5(0.1)	(5)	B2(0.02)	W-4	PGMEA
3	I-1(0.1)	A2-6(0.3)	(6)	B3(0.04)	W-2	PGMEA
4	I-12(0.2)	A2-8(0.2)	(8)	B4(0.005)	W-1	PGMEA
5	I-5(0.15)	A2-10(0.1)	(17)	B5(0.01)	W-4	PGMEA
6	I-11(0.2)	A2-11(0.1)	(20)	B1(0.05)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
7	II-1(0.3)	A2-12(0.3)	(28)	B2(0.02)	W-2	CH
8	III-2(0.1)	A2-14(0.2)	(38)	B3(0.04)	W-3	BL
9	III-3(0.2)	A2-15(0.1)	(45)	B4(0.005)	W-1	PGMEA/BL(9/1)
10	III-11(0.5)	A2-18(0.1)	(54)	B5(0.01)	W-4	PGMEA
11	III-18(0.3)	A2-19(0.1)	(23)	B1(0.01)	W-2	PGMEA/PGME(8/2)
12	II-8(1)	A2-20(0.2)	(22)	B2(0.02)	W-1	PGMEA/PGME(8/2)
13	I-1(0.1) II-11(0.3)	A2-22(0.2)	(23)	B1(0.05)	W-4	PGMEA
14	I-8(0.2) II-12(0.1)	A2-24(0.3)	(22)	B2(0.02)	W-3	PGMEA
15	I-1(0.1) II-17(0.2)	A2-25(0.4)	(20)	B3(0.04)	W-1	PGMEA
16	III-1(0.3) II-12(0.5)	A2-26(0.3)	(23)	B4(0.005)	W-4	PGMEA
17	III-3(0.2) II-19(0.2)	A2-27(0.2)	(22)	B5(0.01)	W-2	PGMEA
18	I-11(0.15) II-10(0.5) III-1(0.3)	A2-28(0.1)	(20)	B1(0.03)	W-1	PGMEA
比較例1	I-1(0.1)		(1)	B1(0.05)	W-1	PGMEA
比較例2		A2-4(0.2)	(1)	B1(0.05)	W-1	PGMEA

【0186】表2中、酸拡散抑制剤としては、

ノナ-5-エン

B1:DBN;1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]

50 B2:TP1;2,4,5-トリフェニルイミダゾール

B3: DCMA; ジシクロヘキシルメチルアミン
 B4: 2, 6-ジイソプロピルアニリン
 B5: TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート
 を表す。

【0187】表2中、界面活性剤としては、
 W1: メガファックF176 (大日本インキ(株)製)
 (フッ素系)

W2: メガファックR08 (大日本インキ(株)製)
 (フッ素及びシリコン系)

W3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学
 工業(株)製) (シリコン系)

W4: トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株)
 製) (フッ素系)を表す。

【0188】また、溶剤としては、
 PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル
 アセテート

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル

CH: シクロヘキサノン

BL: γ-ブチロラクトン

を表す。

【0189】(評価試験)得られたポジ型フォトレジス
 ト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗
 布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型*

*フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレー
 ザー(波長193nm、NA=0.6のISI社製Ar
 Fステッパーで露光した)で露光した。露光後の加熱処
 理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチ
 ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリ
 ンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これら
 について、以下のように感度、解像力、エッジラフネス
 を評価した。これらの評価結果を表3に示す。

【0190】〔感度〕感度は、0.15μmのラインア
 ンドスペースパターンを再現する最低露光量で評価し
 た。

〔解像力〕解像力は、0.15μmのラインアンドス
 ペースパターンを再現する最低露光量で再現できる、限界
 解像力で評価した。

【0191】〔エッジラフネス〕エッジラフネスの測定
 は、測長走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して孤立パ
 ターンのエッジラフネスで行い、測定モニタ内で、ライ
 ンパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置
 のバラツキの分散(3σ)をエッジラフネスの指標と

し、この値が小さいほど好ましい。

【0192】

【表3】

実施例	感度 (mj/cm ²)	解像力 (μm)	エッジラフネス (nm)
1	13	0.120	7
2	14	0.120	8
3	12	0.115	7
4	17	0.125	7
5	15	0.120	6
6	16	0.120	5
7	18	0.120	9
8	14	0.115	8
9	13	0.115	7
10	14	0.120	7
11	12	0.115	8
12	13	0.115	6
13	11	0.120	6
14	16	0.125	8
15	15	0.120	7
16	17	0.125	10
17	12	0.115	6
18	18	0.120	7
比較例1	25	0.130	23
比較例2	41	0.150	24

【0193】表3の結果から明らかなように、本発明の
 ポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいく
 レベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー露光
 を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適で
 ある。

【0194】

【発明の効果】本発明は、遠紫外光、特にArFエキシ
 マレーザー光に好適で、感度、解像力、エッジラフネス
 が優れ、得られるレジストパターンプロファイルが優れ
 たポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA14 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07
BE10 CB14 CB41 CB43 CC20
FA17